Zur Frage der Existenz des Cyclopentadienyl-Kations und des p-Toluolsulfonyl-Kations

Klaus Hoheisel

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546009_0062

Zur Frage der Existenz des Cyclopentadienyl-Kations und des p-Toluolsulfonyl-Kations

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Klaus Hoheisel

aus

Breslau

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 14. NOV. 1962

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von März 1959 bis Februar 1962 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages,

danke ich sehr herzlich für die vielen Anregungen und das stets gezeigte Entgegenkommen und Interesse bei der Durchführung meiner Untersuchungen.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren

Prof. Dr. R. Huisgen, Prof. Dr. G.M. Schwab und Prof. Dr. E. Wiberg

für meine durch ihr Wirken vermittelte Ausbildung.

An dieser Stelle sei auch der Firma Th. Goldschmidt A.G. in Essen für die freundliche Gewährung eines Stipendiums gedankt.

INHALT

Seite

A. VERSUCHE ZUR AUFKLÄRUNG DES AROMATISIERUNGSGRADES DES CYCLOPENTADIENYL-KATIONS

EINLEITUNG 1

THEORETISCHER TEIL

I. Allgemeine Überlegungen 3

II. Versuche zur Darstellung von Salzen des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kations 4

III. Zur Existenz sonstiger Derivate des Cyclopentadienyl-Kations 9

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse 11

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines 12

II. Beschreibung der Einzelversuche 12

1. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid 12

2. Die Umsetzung der Verbindung $C_{39}H_{35}Cl_8Sb$ mit Methanol 13

3. Weitere Umsetzungen der Verbindung $C_{39}H_{35}Cl_8Sb$ mit nucleophilen Reagenzien 14

4. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid 15

5. Die Zersetzung der Verbindung $C_{37}H_{30}Cl_7Sb$ mit Methanol 16

6. Die Umsetzung von 1.2.3.4-Tetraphenyl-butadien mit Antimonpentachlorid 18

7. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit konz. Schwefelsäure 19

8. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien-1-ol mit konz. Schwefelsäure 20

9. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit Silber-fluoborat 21

a) Versuch zur direkten Erfassung des Reaktionsproduktes 21

b) Die Aufarbeitung des primären Reaktionsproduktes mit nucleophilen Agenzien 21

10. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit Silber-perchlorat 22

a) Versuch zur direkten Erfassung des Reaktionsproduktes 22

b) Die Aufarbeitung des primären Reaktionsproduktes mit nucleophilen Agenzien 24

Seite

11. Die Umsetzung von 1.1.2.3.4.5-Hexachlor-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid 24

12. Die Zersetzung der Verbindung $C_5Cl_{11}Sb$ mit Wasser 26

13. Die Zersetzung der Verbindung $C_5Cl_{11}Sb$ mit Äthanol 26

14. Versuch zur Umsetzung von 1.1.2.3.4.5-Hexachlor-cyclopentadien mit Silber-fluoborat 26

15. Die Umsetzung von 1.1.2.3.4.5-Hexachlor-cyclopentadien mit Silber-perchlorat 27

16. Versuch zur Darstellung des Cyclopentadienyl-fluoborats 28

a) Die Umsetzung von Diazo-cyclopentadien mit Bromwasserstoff 28

b) Die Umsetzung der Reaktionslösung mit Silber-fluoborat . . . 29

17. Leitfähigkeitsmessungen 29

B. UNTERSUCHUNGEN IN DER REIHE DES p-TOLUOLSULFONYL-KATIONS

EINLEITUNG 33

THEORETISCHER TEIL

I. Die Konstitution der aus p-Toluolsulfochlorid und Antimonpentachlorid entstehenden Verbindung 35

II. Zur Struktur der Additionsverbindung aus p-Toluolsulfochlorid, Diäthyläther und Antimonpentachlorid 37

III. Die Reaktion der p-Toluolsulfo-halogenid mit Silbersalzen sehr starker Säuren 39

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse 42

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines 43

1. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Adduktes mit Wasser 43

2. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Adduktes mit Methanol 44

3. Zur Darstellung des p-Toluolsulfonsäurebromids 44

4. Die Darstellung des p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Adduktes 44

5. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Adduktes mit Wasser 45

Seite

6. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Adduktes mit Methanol 46

7. Zur Darstellung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes 46

8. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes mit Wasser 47

9. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes mit Methanol 47

10. Die thermische Spaltung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes 47

11. Die Darstellung des p-Toluolsulfonsäure-äthylester-Antimonpentachlorid-Adduktes 49

12. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit Silberfluoborat bei Raumtemperatur 50

13. Zur Darstellung von p-Toluolsulfonsäurfluorid 50

14. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit Silberfluoborat in Gegenwart von Diäthyläther 50

15. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurejodid mit Silberfluoborat in Abwesenheit von Diäthyläther 51

16. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurebromid mit Silberfluoborat in Abwesenheit von Diäthyläther 52

17. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurejodid mit Silberfluoborat in Gegenwart von Diäthyläther 53

18. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurejodid mit Silberperchlorat 53

19. Leitfähigkeitsmessungen 54

Literaturhinweise 57

A.

VERSUCHE ZUR AUFKLÄRUNG DES AROMATISIERUNGSGRADES DES CYCLOPENTADIENYL-KATIONS

EINLEITUNG

Bekanntlich hat E. HÜCKEL die Theorie aufgestellt, daß alle monocyclisch konjugierten, ebenen π-Elektronensysteme mit $(4n+2)$ π-Elektronen aromatischen Charakter besitzen. Die Richtigkeit dieser Theorie konnte inzwischen an zahlreichen Verbindungen mit 6π-Elektronensystemen sowie in geringem Umfang auch mit 2π-Elektronensystemen bestätigt werden. Dagegen wurden bisher noch wenige Versuche unternommen, um nachzuweisen, ob auch tatsächlich bei den nicht dem $(4n+2)$-Gesetz gehorchenden π-Elektronenzahlen 4 und 8 kein nennenswerter Mesomerieeffekt auftritt.

In der vorliegenden Arbeit interessierten uns speziell Verbindungen mit einem cyclischen 4π-Elektronensystem. Versuche zu seiner Synthese sind bisher zwar in großer Zahl in der Cyclobutadien-Reihe gemacht worden, und die Tatsache, daß dieses Ringsystem bis jetzt nur in Form von Metall-Komplexen oder als Dibenzoderivat dargestellt werden konnte, kann bereits in gewissem Sinne als Argument dafür angesehen werden, daß zumindest keine große Tendenz zur Bildung dieses π-Elektronensystems vorhanden ist. Gerade das Cyclobutadien ist aber keine glücklich gewählte Vergleichsverbindung, denn gegenüber dem "idealaromatischen" Benzol unterscheidet sich dieses nicht nur in der Zahl der π-Elektronen, sondern auch durch eine beträchtliche zusätzliche BAEYER-Spannung, eine zusätzliche PITZER-Spannung durch die starke Annäherung der diametral gegenüberliegenden Kohlenstoff-Atome sowie schließlich auch durch eine starke gegenseitige Abstoßung der gegenüber dem Benzol auf engeren Raum zusammengedrängten π-Elektronenwolken. Alle diese Effekte sind am Zustandekommen des hohen Energiegehaltes des Cyclobutadienringes mitbeteiligt, so daß man hinsichtlich der Stärke des Mesomerieeffektes keine exakten Schlüsse ziehen kann. Gänzlich anders liegen dagegen die Verhältnisse beim Fünfring, der in Form des Cyclopentadienyl-Anions ein der HÜCKEL-Regel gehorchendes, stark aromatisiertes 6π-Elektronensystem enthält, das sich ohne jede Änderung des σ-Elektronengerüstes und damit auch der Molekülform durch Abgabe von zwei π-Elektronen in das Cyclopentadienyl-Kation überführen lassen sollte. Bei einem derartigen Übergang würden also keine durch Änderung der BAEYER-Spannung oder PITZER-Spannung usw. bedingten Komplikationen eintreten. Danach wären die Derivate des Cyclopentadienyl-Kations in besonderem Maße dazu geeignet, die Frage des evtl. Aromatisierungsgrades des 4π-Elektronensystems nachzuprüfen.

Über die Größenordnung dieses Mesomerieeffektes liegen bisher nur einige theoretische Berechnungen vor. Diese deuten in der Tat auf einen nicht unerheblichen Aromatisierungseffekt hin. So errechneten beispielsweise E. HÜCKEL[1], J.D. ROBERTS, A. STREITWIESER jr. und C.M. REGAN[2] sowie J.L. FRANKLIN und F.H. FIELD[3] unabhängig voneinander für das Cyclopentadienyl-Kation eine "Delokalisierungsenergie" von 1.24, 1.24 bzw. 1.26 β gegenüber einem Wert von 2.48, 2.47 bzw. 2.52 β für das der HÜCKEL-Regel gehorchende Cyclopentadienyl-Anion. Da das Resonanzintegral β bekanntlich einen Energiewert in Höhe der halben Aromatisierungsenergie des Benzols darstellt, würde dies bedeuten, daß das Cyclopentadienyl-Kation immer noch eine Mesomerieenergie von 63% der Aromatisierungsenergie des Benzols aufweist, die nahezu der des Pyrrols entspricht.

Bisher wurden noch sehr wenige Versuche zur Darstellung von Derivaten des Cyclopentadienyl-Kations gemacht. So wiesen S.M. BLOOM und A.P.KRAPCHO[4] auf spektroskopischem Wege ein Kation nach, ohne daß jedoch exakte Angaben möglich sind, daß es sich hierbei wirklich um das fragliche Ringkation handelt. Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, die auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages durchgeführt wurde, die Bildungsmöglichkeiten für diese Verbindungsklasse zu erforschen und gegebenenfalls ihre Eigenschaften im Hinblick auf ihren evtl. aromatischen Charakter zu untersuchen.

THEORETISCHER TEIL

I. Allgemeine Überlegungen

Für die Herstellung von Derivaten des Cyclopentadienyl-Kations war in erster Linie die Ablösung eines Chlorid-Anions von entsprechend substituierten Cyclopentadien-Derivaten unter der Einwirkung von LEWIS-Säuren vorgesehen, die in anderen Fällen ohne Schwierigkeit zur Bildung mesomeriestabilisierter Carbonium-Salze geeignet ist (z.B. bildet das Triphenyl-methyl-chlorid mit Antimonpentachlorid das entsprechende Triphenyl-methyl-Kation). Auch die Herauslösung einer Hydroxyl-Gruppe unter Einwirkung starker Mineralsäuren, die von S.M.BLOOM und A.P. KRAPCHO angegebene Methode, kam grundsätzlich in Betracht.

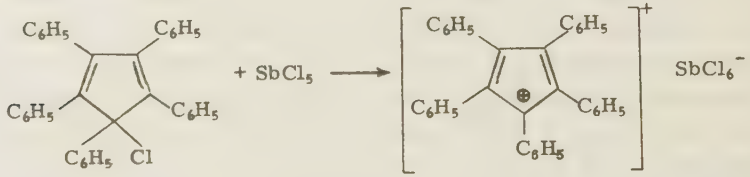
Da das Cyclopentadien selbst gegenüber Säuren und LEWIS-Säuren sehr empfindlich ist, wurden zur ersten Orientierung zunächst einmal Versuche an Cyclopentadien-Derivaten unternommen selbst auf die Gefahr hin, daß dabei durch zusätzliche Mesomerieeffekte der Substituenten mit den π-Elektronen des Cyclopentadienringes sich noch kein einwandfreies Bild von den Mesomerieverhältnissen des positiv geladenen Fünfrings ergeben.

Als erstes wurde versucht, Salze des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kations zu gewinnen, da hier durch die Besetzung aller fünf Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylringes durch die Phenyl-Gruppen eine gewisse Stabilisierung des Moleküls zu erwarten ist. Weiterhin wurde das leicht zugängliche Hexachlorcyclopentadien als Untersuchungsobjekt herangezogen. Wünschenswert wäre auch die Besetzung des Cyclopentadienringes mit tertiären Alkylresten (bei Versuchen mit primären und sekundären Alkylresten ist zu befürchten, daß durch Austritt eines Protons Fulvene entstehen). Jedoch standen der Synthese des Penta-t-butyl-monohalogen-cyclopentadiens bisher unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Schließlich wurden auch einige Vorversuche zur Bildung von Derivaten des nichtsubstituierten Cyclopentadienyl-Kations unternommen.

II. Versuche zur Darstellung von Salzen des Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kations

Zunächst schien es aussichtsreich, durch Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid im Sinne der folgenden Gleichung das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-hexachloroantimonat darzustellen:

1)



I

Beim Zusammengeben der Reaktionskomponenten in Methylenchlorid trat bereits bei -75° sofort eine intensive Violettfärbung auf, und beim weiteren Abkühlen auf -80° schied sich innerhalb einiger Stunden eine feste Substanz ab, deren Analysenwerte nach Umfällen aus einem Methylenchlorid-Äthylchlorid-Gemisch für eine Additionsverbindung der gewünschten Substanz I mit zwei Mol Äthylchlorid zu sprechen schienen. Ein weiterer Beweis für die zunächst angenommene Struktur I schien auch in der elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd gegeben zu sein, weil das KOHLRAUSCHsche Gesetz für starke Elektrolyte weitgehend erfüllt war ($\Lambda/\sqrt{C}$-Diagramm, S. 5, Kurve III). Immerhin betrug die absolute Leitfähigkeit nur etwa die Hälfte der der zahlreichen, früher vermessenen Oxoniumsalze (z.B. des Diäthylhydronium-hexachloroantimonat-diäthylätherats, Kurve IV), so daß noch weitere Beweise für die Struktur erforderlich waren. Insbesondere sollten Carboniumsalze der Struktur I einen stark elektrophilen Charakter[+)] aufweisen und sich auch schon mit schwach nucleophilen Agenzien unter Absättigung des Carbonium-C-Atoms umsetzen. In der Tat entfärbte sich bei der Zugabe von Alkoholen, Wasser und selbst Äther das Reaktionsprodukt sofort rasch, was ebenfalls für die angenommene Struktur I zu sprechen schien. Aber es gelang niemals, die erwarteten Substitutionsprodukte des Pentaphenyl-cyclopentadiens nachzuweisen, sondern es wurde statt dessen

---

[+)] Nach D.N. KURSANOW[5] sollte gerade dem Cyclopentadienyl-Kation ein besonders hohes Maß an elektrophiler Reaktivität zukommen.

immer wieder das 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien zurückerhalten. Danach kann bei der Bildung der violetten Verbindung die C-Cl-Bindung noch nicht gespalten sein.

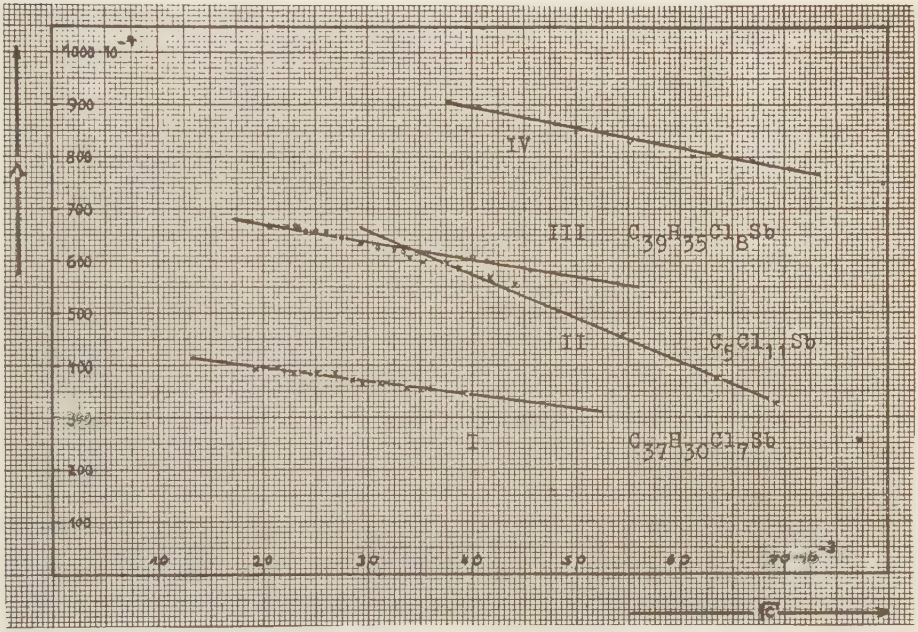


Abb. 1 Leitfähigkeit in Schwefeldioxyd bei -30°

(Zum Vergleich wurde die Leitfähigkeit von Diäthyloxonium-hexachloroantimonat-diäthylätherat angegeben: Kurve IV)

Wenn dieser auffallende Befund wirklich zutrifft, dann sollte das Antimonpentachlorid auch mit Derivaten des Pentaphenyl-cyclopentadiens in ähnlicher Weise reagieren, wenn sie keine als Anion herauslösbare Substituenten enthalten. Wir setzten daher als nächstes das 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien selbst unter den gleichen Bedingungen mit Antimonpentachlorid um, da anzunehmen war, daß sich der Wasserstoff zumindest schwerer als das Chloratom als Anion ablösen würde. Auch hier trat bei tiefen Temperaturen eine intensive Violettfärbung auf, und es konnte nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 0° im Hochvakuum ein diesmal allerdings harziges Produkt der erwarteten Zusammensetzung gewonnen werden. Dieses lieferte beim sofortigen Zersetzen mit Methanol in der Tat das 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien zurück. Auch hier hat also keine Ablösung eines Anions stattgefunden.

Erst wenn man das Antimonpentachlorid länger auf das Pentaphenyl-cyclopentadien einwirken läßt, wird der Kohlenwasserstoff, offensichtlich auf Grund der oxydierenden Wirkung des Antimonpentachlorids, am Cyclopentadien-Ring chloriert.

Diesen Ergebnissen zufolge kann für die von uns synthetisierte Verbindung nicht mehr die Carboniumsalz-Struktur aufrechterhalten werden. Es dürfte das Vorliegen eines π-Komplexes des Cyclopentadien-Systems mit dem Antimonpentachlorid am wahrscheinlichsten sein, zumal K. BRASS [6] bereits typische π-Komplexe des Antimonpentachlorids dargestellt hat. Die elektrische Leitfähigkeit ist dann wahrscheinlich mit einer Abdissoziation eines Chlorid-Ions vom Antimon zu erklären, auf Grund deren auch andere Komplexe (z.B. mit Äthern) eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen.

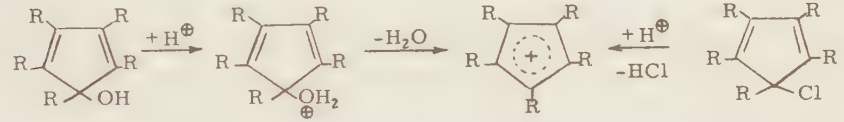
Schließlich wurde zur Bestätigung dieser π-Komplex-Theorie noch die Reaktion von Antimonpentachlorid mit 1.2.3.4-Tetraphenyl-butadien(1.3) untersucht, um zu sehen, ob die beobachtete Farbreaktion des konjugierten Doppelbindungssystems auch eintritt, wenn keine Möglichkeit zur Bildung des cyclischen Carbonium-Kations gegeben ist. Hierbei wurde in der Tat das Auftreten einer ähnlichen Farbe festgestellt, die auch in gleicher Weise bei Zugabe von Methanol verschwindet. Die Aufarbeitung ergab jedoch, daß die Reaktion der Umsetzung des Pentaphenyl-cyclopentadiens nicht völlig analog verlief; denn es konnte neben einer Verbindung der Zusammensetzung $C_{28}H_{21}SbCl_4$ ein Mol Chlorwasserstoff isoliert werden. Das Antimonpentachlorid hat also offensichtlich im Sinne der folgenden Gleichung wieder chlorierend gewirkt:

2) $$C_{28}H_{22} + SbCl_5 \longrightarrow C_{28}H_{21}Cl \cdot SbCl_3 + HCl$$

Unter diesen Umständen wurde von einer näheren Untersuchung der Reaktion abgesehen.

Aus der Tatsache, daß das Antimonpentachlorid mit dem Cyclopentadienyl-System einen π-Komplex bildet, kann noch nicht auf eine grundsätzlich mangelnde Tendenz des Chloratoms zur anionoiden Ablösung geschlossen werden. Nur muß man ein die Ablösung begünstigendes Reagens verwenden, das nicht zur π-Komplexbildung befähigt ist. Zur Orientierung wurden zunächst einmal einige Versuche mit konz. Schwefelsäure durchgeführt. Läßt man diese z.B. auf 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien-1-ol einwirken, so tritt sofort Auflösung unter intensiver Violettfärbung ein, deren Absorptionsspektrum von uns vermessen

wurde. Genau das gleiche Spektrum beobachtet man, wenn man das Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien in konz. Schwefelsäure auflöst. Da diese letztere Reaktion mit der gleichzeitigen Entwicklung von Chlorwasserstoff verbunden ist, liegt die Annahme nahe, daß bei beiden Reaktionen im Sinne folgender Gleichung zunächst einmal das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kation entsteht, das dann möglicherweise weiter umgesetzt wird:

3) 

(R = C_6H_5)

Allerdings bereitete die Isolierung definierter Reaktionsprodukte einige Schwierigkeiten, weil in der konz. Schwefelsäure auch Sekundärreaktionen eintreten, so daß wir uns in diesem Fall mit dem grundsätzlichen Nachweis der relativ leichten Ablösbarkeit des Chlors als Anion begnügt haben, zumal auch diese Reaktionsprodukte inzwischen schon von anderer Seite untersucht wurden [7].

Als letztes Mittel zur ionogenen Abspaltung des Chlors schienen uns Umsetzungen mit Silbersalzen geeignet zu sein, von denen insbesondere Silber-fluoborat und Silber-perchlorat die Bildung von echten Salzen erwarten lassen.

Die Umsetzung des Pentaphenyl-chlor-cyclopentadiens mit Silber-fluoborat führt in Äthylenchlorid schon bei Temperaturen zwischen -30 und -50° innerhalb von 5-10 Stunden zu einer nahezu quantitativen Silberchlorid-Abscheidung. Das entstehende intensiv violettblaue Reaktionsprodukt hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung bei tiefer Temperatur als klebriges Harz, das nicht in den kristallinen Zustand übergeführt werden konnte. Wir vermuteten, daß in dieser blauen Substanz im wesentlichen das noch unveränderte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-fluoborat vorliegt, und versuchten daher, das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kation wie oben durch Zusatz von nucleophilen Reagenzien abzufangen. Dies schien insofern tatsächlich möglich zu sein, als nach Zusatz von Wasser, Alkoholen oder Chlorid-, Jodid- bzw. Cyanid-Ionen bei Temperaturen zwischen -30 und -40° stets sofort die violette Färbung vollkommen verschwand. Doch gelang es in keinem Falle, die erwarteten Reaktionsprodukte aufzufinden. Z.B. entstand mit Wasser ein gelbes Harz, das auch nach Animpfen mit Pentaphenyl-cyclopentadienol keinerlei Kristallisationstendenz aufwies, also sicherlich mit diesem

nicht identisch war. Ähnlich entstehen bei der Einwirkung von Äthanol bzw. Methanol nur nichtkristallisierende gelbe Harze, die nach ZEISEL bloß 4.5% des erwarteten Äthoxyl- bzw. Methoxyl-Gehaltes besaßen. Weiterhin konnte bei der Einwirkung von Triäthylammonium-jodid bzw. Natrium-cyanid kein Einbau des Jodid- bzw. Cyanid-Ions in das Cyclopentadienyl-Kation festgestellt werden. Nur die Umsetzung mit Triäthylammonium-chlorid ergab ein relativ stark chlorhaltiges Produkt, das sich aber ebenfalls nicht zur Kristallisation bringen ließ und somit nicht mit dem erwarteten 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien identisch war. Eine vollständige Elementaranalyse war nur im Falle der Umsetzung mit Natrium-cyanid möglich, die ein bei 275-278° erweichendes Produkt lieferte. Diese Substanz enthielt mit Sicherheit keinen Stickstoff, kein Fluor und kein Chlor und zeigte etwa die Zusammensetzung des Bis(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-äthers. Über das Schicksal der Fluoborat-Ionen konnte in einem gesonderten Versuch gezeigt werden, daß sie nach Aufarbeitung mit Wasser noch zu 39% mit Nitron in der wäßrigen Phase nachweisbar sind. Da ferner in keinem Falle der Eintritt von Fluor in die organischen Reaktionsprodukte beobachtet wurde, muß hieraus der Schluß gezogen werden, daß sie noch unverändert im primären Reaktionsprodukt vorgelegen haben. Dieses erleidet aber offensichtlich sehr rasch sekundäre Zersetzungsreaktionen, über deren Verlauf mangels des Auftretens definierter Substanzen keine Angaben möglich sind.

Für die Versuche mit Silber-perchlorat erwies sich Nitromethan als bestes Lösungsmittel. Auch hier setzt die Reaktion bei etwa -30° ein, führt jedoch erst bei 0° innerhalb weniger Stunden zu einer nahezu quantitativen Silberchlorid-Abscheidung und dem Auftreten einer ähnlich intensiven Violettfärbung wie beim Silber-fluoborat-Versuch. Die Violettfärbung verschwand wieder bei Zugabe nucleophiler Reagenzien, von denen die Einwirkung von Methanol und p-Chloranilin zu wenigstens teilweise kristallisierten Reaktionsprodukten führte. Doch zeigte deren Zusammensetzung keinerlei Anhaltspunkt dafür, daß das die Entfärbung bewirkende nucleophile Reagens in das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-System eingebaut worden ist. Ferner erhielten wir bei längerem Stehen eines Ansatzes im Kühlschrank, offenbar unter der Einwirkung von Feuchtigkeitsspuren, geringe Mengen einer farblosen kristallisierten Verbindung, die die Zusammensetzung eines Pentaphenyl-cyclopentadienols aufwies, aber nicht mit dem erwarteten 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien-1-ol identisch war. Schließlich wurde noch ein letzter Versuch in Gegenwart von Trichlor-äthanol vorgenommen, um an Hand des evtl. Chlorgehaltes des Reaktionsproduktes die Addition des Trichlor-äthoxyl-Restes an das Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kation

nachzuweisen. Dieser Versuch führte jedoch ebenfalls zu keinem brauchbaren Ergebnis, weil die noch nicht umgesetzten Silber-Ionen zu schnell mit dem Trichloräthanol in Reaktion treten.

Danach konnte auch bei der Umsetzung des Pentaphenyl-chlor-cyclopentadiens mit Silber-perchlorat kein unmittelbares Reaktionsprodukt des intermediär entstandenen Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Kations isoliert werden.

III. Zur Existenz sonstiger Derivate des Cyclopentadienyl-Kations

Als weiteres Cyclopentadien-Derivat wurde das im Handel erhältliche Hexachlorcyclopentadien in die Untersuchungen einbezogen, das nach Beobachtungen von J.S. NEWCOMER und E.T. McBEE[8] relativ leicht substituierbare Chloratome besitzt. Es gab ähnlich wie das Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid eine Additionsverbindung im Molverhältnis 1:1, die bei tiefen Temperaturen in fast farblosen Kristallen auftritt und bei etwa -50^0 zu einer intensiv rotbraunen Flüssigkeit zusammenschmilzt und bei erneutem Abkühlen wieder farblos kristallisiert. Sie scheint eine dem beschriebenen Antimonpentachlorid-Addukt des Pentaphenyl-chlor-cyclopentadiens ähnliche Struktur aufzuweisen, denn einerseits zeigt sie in flüssigem Schwefeldioxyd ebenfalls eine in ihrer Konzentrationsabhängigkeit dem KOHLRAUSCH-Gesetz für starke Elektrolyte gehorchende elektrische Leitfähigkeit ($\Lambda/\sqrt{C}$-Diagramm, S. 5, Kurve II), andererseits wird sie bei -30^0 durch Wasser und Alkohole unter Rückbildung des Hexachlor-cyclopentadiens zersetzt, was wiederum dafür spricht, daß keine anionoide Ablösung des Chlors stattgefunden hat.

Als nächstes wurde auch das Hexachlor-cyclopentadien mit Silber-fluoborat und Silber-perchlorat umgesetzt. Hierbei zeigte es sich, daß die Chlor-Atome am quartären Kohlenstoff bedeutend reaktionsträger sind als im Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien. Mit Silber-fluoborat trat selbst bei Zimmertemperatur keine Reaktion ein, und die Umsetzung mit Silber-perchlorat verlief bei Zimmertemperatur noch sehr langsam. Erst bei $52\text{-}60^0$ wurde eine etwas raschere Abscheidung von Silberchlorid beobachtet, die jedoch insofern sich wesentlich von der Reaktion des Silber-perchlorats mit dem Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien unterschied, als hier innerhalb einer Reaktionszeit von nahezu 22 Stunden annähernd quantitativ zwei Mol Silberchlorid pro Mol Hexachlor-cyclopentadien gebildet werden. Bei noch höherer Temperatur nahm die Reaktion einen stürmischen, nicht mehr kontrollierbaren Verlauf.

Die Aufarbeitung eines noch ohne Zersetzung verlaufenden Versuches ergab, daß auch hier keine einfachen Umsetzungsprodukte des Pentachlor-cyclopentadienyl-Kations isoliert werden können. Einerseits entsteht stets Phosgen als Nebenprodukt, dessen Menge mit zunehmender Reaktionstemperatur bis auf 30 Mol-Prozent[+)] (bei 60°) des eingesetzten Hexachlor-cyclopentadiens gesteigert werden konnte. Andererseits wird eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung C_9Cl_8 gebildet, die an sich aus zwei Molekülen Hexachlor-cyclopentadien unter Abspaltung eines C-Atoms in Form von Phosgen entstanden sein könnte. Jedoch standen die Ausbeuten an diesen beiden Reaktionsprodukten in keinem stöchiometrischen Verhältnis zueinander, denn der C_9Cl_8-Körper entstand auch bei tiefer Temperatur in relativ guter Ausbeute (bis zu 75%), während hier die Phosgenentwicklung noch sehr gering war. In der C_9Cl_8-Verbindung glaubten wir zunächst, das Perchlor-inden vorliegen zu haben, das nach Angaben von TH. ZINCKE und H. GÜNTHER[9] den gleichen Schmelzpunkt (85°) besitzt. In einer späteren Arbeit von H. VOLLMANN[10] wird für das Perchlor-inden jedoch der wesentlich höhere Schmelzpunkt von 132° angegeben. Eine Nacharbeitung des Versuches von TH. ZINCKE und H. GÜNTHER ergab ebenfalls das höher schmelzende Produkt, so daß vermutlich diesem die Struktur des wirklichen Perchlor-indens zuzuerteilen ist. Die weitere Möglichkeit des Vorliegens einer anderen Kristallmodifikation des Perchlor-indens konnte auf Grund einer eindeutigen Schmelzpunktsdepression sowie eines Vergleichs der Absorptionsspektren ausgeschlossen werden. Unser Körper ist also nicht mit dem Perchlorinden identisch. Von weiteren Untersuchungen wurde, da diese außerhalb der eigentlichen Problemstellung liegen, Abstand genommen.

1-Monohalogen-Derivate des im übrigen nichtsubstituierten Cyclopentadien-Ringes sind wegen ihrer außerordentlichen Labilität bisher nicht dargestellt worden. Sie sollten aber bei der Umsetzung von Diazo-cyclopentadien mit Halogenwasserstoffen zumindest primär gebildet werden. Es wurde daher noch ein orientierender Versuch angeschlossen, das aus Diazo-cyclopentadien und Bromwasserstoff in Äthylenchlorid/Äther als Reaktionsmedium bei -30° entstandene Umsetzungsprodukt, ohne es eigens zu isolieren, mit Silber-fluoborat zur Reaktion zu bringen. Hierbei wurde folgendes beobachtet:

[+)] bzw. 60% d.Th. in Bezug auf die unten diskutierte Annahme, daß 1 Molekül Phosgen bei der Umsetzung von 2 Molekülen Hexachlor-cyclopentadien gebildet wird

1. die Umsetzung von Diazo-cyclopentadien mit 1 Mol Bromwasserstoff führte zu einer nahezu quantitativen Stickstoffabspaltung, also tritt der Bromwasserstoff offensichtlich nicht mit den Doppelbindungen des Cyclopentadien-Systems (und zwar weder in der Ausgangsverbindung noch im Reaktionsprodukt) in Reaktion;
2. nach Zusatz der Silber-fluoborat-Äthylenchlorid-Lösung bei -30^0 erfolgte die Abscheidung eines dunkelgefärbten Niederschlages, der bei der Aufarbeitung mit Wasser hellbraun wurde und zu 70% (= 62% d.Th.) aus Silberbromid und zu 30% aus einer hellbraunen anscheinend makromolekularen, bis 310^0 nicht schmelzenden organischen Substanz bestand. Diese organische Substanz erwies sich als fluor- und bromfrei, so daß keines dieser beiden Elemente während der Umsetzung in das Cyclopentadien-System eingetreten sein kann.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in Abschnitt II und III beschriebenen Versuchsergebnisse lassen sich zu den folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Es ist in keinem Falle gelungen, irgendwelche Derivate des Cyclopentadienyl-Kations darzustellen. Jedoch muß zum mindesten bei den Reaktionen mit Silber-fluoborat mit ihrer intermediären Bildung gerechnet werden. Diese erleiden aber - in Übereinstimmung mit den inzwischen veröffentlichten Versuchsergebnissen von R. BRESLOW und H.W. CHANG im Falle der Reaktion des Pentaphenyl-cyclopentadienols mit Schwefelsäure - immer sehr rasch sekundäre Umsetzungen.
2. Die Ablösbarkeit des Chlorid-Ions bei der Einwirkung von Silbersalzen erfährt beim Übergang vom Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien zum Hexachlor-cyclopentadien eine deutliche Erschwerung und dürfte hier kaum noch die normaler Alkyl-halogenide übertreffen.
3. Im Hinblick auf die Problemstellung der Arbeit kann insbesondere aus Punkt 1 und 2 der Schluß gezogen werden, daß das Cyclopentadienyl-Kation (etwa im Vergleich zum aromatischen Cycloheptatrienyl-Kation) keine große Mesomerieenergie aufweist. Es ist also in Übereinstimmung mit der HÜCKEL-Regel nicht aromatisch.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

Die von F. KLAGES und Mitarbeitern [11, 12, 13] erprobten Methoden zur Darstellung, Isolierung und Handhabung der Oxoniumsalze und Addukte haben sich auch bei unseren Arbeiten bestens bewährt. Sie sind in der angeführten Literatur ausführlich dargelegt, so daß bei den folgenden Versuchsbeschreibungen auf allgemeine präparative bzw. apparative Angaben verzichtet werden darf.

Zur Analyse der erhaltenen Verbindungen dienten uns im Falle der Chlor- und Fluorbestimmung die Titration nach VOLHARD bzw. die Methode nach H.v. ZEPPELIN und J. FUCHS [14] nach jeweiligem Natriumperoxydaufschluß in der WURTZSCHMITT-Bombe [15]. Die Ermittlung des Antimongehaltes erfolgte nach dem Verfahren von E. SCHULEK und R. WOLSTADT [16]. Die Einwaage, die sich wegen der Temperaturempfindlichkeit der Substanzen schwierig gestaltet, kann in der von F. KLAGES und Mitarbeitern [11, 12, 13] angegebenen Weise durch Einhüllen in Zellophanpapier vorgenommen werden.

Die im folgenden beschriebenen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mit Hilfe einer platinierten Platin-Tauchelektrode in Verbindung mit einem Meßgerät Typ LBR der Wissenschaftlich-Technischen-Werkstätten Weilheim durchgeführt. Als Lösungsmittel verwendeten wir ausschließlich getrocknetes, flüssiges Schwefeldioxyd von -30°, dessen Eigenleitfähigkeit vor jeder Meßreihe neu bestimmt wurde.

II. Beschreibung der Einzelversuche

1. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid

In einer Schliff-falle von 150 ccm Inhalt werden 15.0 g (= 31.2 mMol) Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien [17] in 30 ccm Methylenchlorid aufgelöst. Unter Einleiten eines Stromes von scharf getrocknetem Stickstoff kühlt man sodann das Reaktionsgefäß samt Inhalt auf -75° ab und rührt 9.33 g (= 3.99 ccm = 31.2 mMol) Antimon(V)-chlorid, vermengt mit 30 ccm Äthylchlorid, tropfenweise ein. Indessen sorgt der durch das Reaktionsgemisch hindurchperlende Stickstoff für eine gründliche

Durchmischung. Bereits der erste Tropfen löst eine Blauverfärbung aus, die sich schnell vertieft und im Verlauf von 10-20 Min. einen ausgeprägten Rotstich erhält. Ist die Zugabe beendet, kühlt man auf -80° ab, worauf sich innerhalb 2 Stunden (zuweilen erst nach Kratzen mit einem Glasstab an der Gefäßwand) ein blauschwarzer feinkristalliner Schlamm abscheidet.

Die blauschwarze Substanz wird unter Stickstoff in einer Glasfritte G 4, die durch eine Trockeneispackung auf Temperaturen von etwa -80° gehalten wird, abgesaugt. Man reinigt das Produkt zweckmäßig, indem man es unter geringer Erwärmung (höchstens -45°) in Methylenchlorid nochmals auflöst und durch Abkühlen und vorsichtiges Versetzen mit dem doppelten Volumen Äthylchlorid wieder zur Kristallisation bringt. Die Substanz wird wie oben erneut abfiltriert, mit vorgekühltem Äthylchlorid nachgewaschen und anschließend 6 Stunden im Hochvakuum bei -45° getrocknet. Sie liegt danach in Form eines fast schwarzen Pulvers vor und zeigt die Zusammensetzung eines Solvats des 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadienyl-hexachlorantimonats mit zwei Mol Äthylchlorid. Schmelzpunkt im verschl. Röhrchen: 62° (unter Braunfärbung und Gasentwicklung). Ausbeute: 27.5 g (= 97% d.Th.).

131.91 mg Subst., 2.90 ccm 0.1 n $KBrO_3$ = 17.41 mg Sb
123.75 mg Subst., 10.64 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 37.73 mg Cl

$C_{39}H_{35}Cl_8Sb$ (909.1) Ber.: Sb 13.39 Cl 31.20
Gef.: Sb 13.38 Cl 31.20

Allgemeine Eigenschaften: Abgesehen von der schon erwähnten Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit ist die Substanz auch temperaturlabil. So trat, auch bei Luftausschluß, bei Zimmertemperatur bereits nach vier Tagen Zersetzung ein. Das Äthylchlorid scheint nur locker gebunden vorzuliegen, denn es konnte im Hochvakuum schon bei -25° langsam abdestilliert werden (nach 4 Stdn. ergab die Analyse ein Sb/Cl-Atomverhältnis von nur 1:7.47 statt 1:8).

Bzgl. der elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd vgl. Tabelle 6 (S. 30).

2. Die Umsetzung der Verbindung $C_{39}H_{35}Cl_8Sb$ mit Methanol

In Analogie zu Versuch 1 wurden 9.94 g (= 20.7 mMol) 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien in einer Mischung aus je 50 ccm Methylenchlorid und Äthylchlorid gelöst und mit 6.67 g (= 2.85 ccm = 22.2 mMol) Antimonpentachlorid, verdünnt in 25 ccm Methylenchlorid, bei -75° zu der beschriebenen, intensiv violetten

Lösung umgesetzt. Nach einer 6stdg. Wartezeit wurde diese im Bad auf -40° erwärmt und eine vorgekühlte Mischung aus 10 ccm abs. Methanol und 50 ccm Methylenchlorid hinzugefügt. Die Farbe schlug währenddessen rasch nach Gelbbraun um.

Nachdem der Ansatz 12 Stunden bei -30° gestanden hatte, ließen wir ihn zur Aufarbeitung in 400 ccm Eiswasser einfließen. Obgleich hierbei der größte Teil des Antimons als Antimonpentoxyd ausfiel, ließ sich die organische Phase nach kräftigem Schütteln im Scheidetrichter leicht abtrennen. Sie wurde mehrfach mit verd. Natriumhydrogenkarbonat-Lösung ausgewaschen und anschließend durch Filtration von den letzten Antimonpentoxydresten befreit. Die Gesamtausbeute an Antimonpentoxyd betrug 2.98 g (= 83% d.Th.). Die mit Calciumchlorid getrocknete Methylenchlorid-Äthylchlorid-Phase lieferte nach Abdestillieren des Lösungsmittels 7.11 g eines klaren gelben Harzes. Dieses wurde in wenig Äther aufgenommen und in den Kühlschrank gestellt, worauf nach 8 Tagen 3.25 g 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien auskristallisierten (= 33% der eingesetzten Menge). Die Identifizierung geschah auf Grund des Schmelzpunktes (158°), einer Mischschmelzprobe sowie durch die Bestimmung des Chlorgehaltes (gef.: 7.41%, ber.: 7.37%).

Der nicht unbeträchtliche Rest an organischer Substanz in der ätherischen Mutterlauge konnte auch nach Verlauf von Wochen nicht zur Kristallisation angeregt werden: weder durch Animpfen mit Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien, noch durch Kühlen, Einengen oder Petrolätherzusatz zur Löslichkeitsverminderung. Wir schieden daher die Substanz mit Hilfe von Petroläther, den wir der verdünnten Ätherlösung in größerer Menge (doppeltes Volumen) hinzufügten, wieder amorph ab. Nach sechsmaligem Wiederholen dieser Operation wurde das Produkt (3.8 g) auf seinen Gehalt an Chlor und Methoxyl untersucht. Gefunden: Cl 3.85%, OCH_3 1.45%. Danach erhöht sich - unter der Annahme, daß der Chlorwert durch die Anwesenheit von Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien bedingt wird - die Ausbeute an regenierter Ausgangsverbindung auf 52% d.Th.; ähnlich errechnet sich aus dem Methoxylgehalt ein 8proz. Austausch der Cl- gegen die OCH_3-Gruppe.

3. Weitere Umsetzungen der Verbindung $C_{39}H_{35}Cl_8Sb$ mit nucleophilen Reagenzien

In ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben, jedoch z.T. unter veränderten Temperatur- und Zeitbedingungen wurde eine Reihe weiterer Umsetzungen mit

nucleophilen Reagenzien durchgeführt. Der jeweilige Reaktionsverlauf, die einzelnen Versuchsdaten und die erzielten Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1 Umsetzungen der Verbindung $C_{39}H_{35}Cl_8Sb$

		Versuch A	Versuch B	Versuch C
Ausgangs-substanzen		(g) (mMol)	(g) (mMol)	(g) (mMol)
	$C_{39}H_{35}Cl_8Sb$	1.30 1.4	1.89 2.1	4.29 4.7
	Lösungs-mittel	fl. Schwefel-dioxyd (50 ccm)	Methylen-chlorid (20 ccm)	Methylen-chlorid (20 ccm)
	nucleophil. Agens (a)	Wasser (5 ccm)	Methanol (8 ccm)	Diäthyl-äther (20 ccm)
Reaktionsbedingungen		-30°/2 Std.	-30°/2 Std.	-35°/2.5 Std.
Reaktions-produkte		(g) % d.Th.	(g) % d.Th.	(g) % d.Th.
	Pentaphenyl-chlor-cyclo-pentadien (b)	0.43 62.3	0.70 69.2	1.18 53.2
	weitere krist. org. Produkte	——	——	"Äthersalz" (c) 0.81 39.2
	Antimon-pentoxyd	0.17 74.2	0.28 84.1	0.33 42.4

(a) Vorgekühlt hinzugegeben: die Farbe der Reaktionslösung schlägt praktisch momentan nach Gelb um.

(b) Die Schmp. liegen 8-10° unter dem Literaturwert; Identifizierung durch Chloranalyse.

(c) "Äthersalz" = Diäthyloxonium-hexachloroantimonat-diäthyl-ätherat[11].

4. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid

Es werden 1.58 g (= 3.5 mMol) 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien[17] unter leichtem Erwärmen in 100 ccm trocknem Äthylenchlorid in Lösung gebracht. Danach kühlt man mit einem Methanol-Kohlensäure-Bad von -32° ab und mengt in

Analogie zur Vorschrift 1 in einer Stickstoffatmosphäre und unter dauerndem Rühren 1.06 g (= 0.453 ccm = 3.5 mMol) Antimonpentachlorid, gelöst in 10 ccm Äthylenchlorid, innerhalb von 10 Minuten bei. Die Reaktionslösung nimmt hierbei sofort eine intensiv violette Farbe an.

Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes destilliert man das Lösungsmittel restlos ab (bei 0^0, vermindertem Druck und unter Stickstoff) und reinigt den klebrig-harzigen, fast schwarzen Eindampfrückstand durch wiederholtes Auflösen in Äthylenchlorid und Wiederausfällen mit dem dreifachen Volumen Petroläther (Sdp. 25-40^0). Das Harz läßt sich darauf gut pulverisieren, wenn es auf -80^0 gekühlt wird. In dieser Form befreit man es in einem Zeitraum von etwa 6 Stunden im Hochvakuum von anhängenden Lösungsmittelresten. Ausbeute: 1.43 g (= 48 % d.Th.).

Die Substanz weist auf Grund der Analyse eine Summenformel auf, die dem Aufbau aus je einem Mol der beiden Ausgangskomponenten und einem Mol Äthylenchlorid entspricht: $C_{35}H_{26}{\cdot}SbCl_5{\cdot}C_2H_4Cl_2$.

73.70 mg Subst., 1.75 ccm 0.1 n $KBrO_3$ = 10.67 mg Sb
78.87 mg Subst., 6.54 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 23.19 mg Cl

$C_{37}H_{30}Cl_7Sb$ (844.6) Ber.: Sb 14.42 Cl 29.39
Gef.: Sb 14.48 Cl 29.40

Es gelang bisher nicht, die Verbindung zur Kristallisation zu bringen. Sie ist in organischen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid, Äthylenchlorid oder Äthylchlorid mit blauvioletter Farbe löslich. Bei Feuchtigkeitszutritt oder bei Zugabe von Alkoholen, Diäthyläther sowie auch von Triäthylammonium-chlorid verschwindet diese Färbung wieder. Ferner erwies sich diese Substanz als ziemlich temperaturlabil: so blieb sie bei 0^0 zwar noch über einen Zeitraum von 12 Stunden völlig unverändert, zersetzte sich aber beim Erwärmen auf Zimmertemperatur ziemlich schnell unter Braunfärbung.

Bzgl. der Leitfähigkeitsmessung in flüssigem Schwefeldioxyd vgl. Tabelle 7 (S. 31). Eine genaue Beschreibung der Umsetzung mit Methanol findet sich im folgenden Abschnitt.

5. Die Zersetzung der Verbindung $C_{37}H_{30}Cl_7Sb$ mit Methanol

Um eine Umwandlung der Substanz vor der Methanoleinwirkung möglichst auszuschließen, mußte sie unmittelbar nach der Darstellung umgesetzt werden. Wir

verzichteten deshalb auf ihre Isolierung und vollzogen die Zersetzung bereits an der violettblauen Lösung (Versuch 4).

Das Reaktionsgefäß A, eine Falle von 200 ccm Inhalt, wurde mit 1.705 g (= 0.729 ccm = 5.7 mMol) Antimonpentachlorid und 50 ccm Äthylenchlorid beschickt. Von zwei weiteren Fallen B und C von etwa je dem halben Fassungsvermögen enthielt B eine Lösung von 2.544 g (= 5.7 mMol) Pentaphenyl-cyclopentadien in 100 ccm Äthylenchlorid, C 5 ccm Methanol. Alle drei Gefäße waren zusammen in einem Kühlbad von -32° untergebracht. Außerdem waren die Fallen B und C mit dem Reaktionsgefäß durch Glasröhrchen derartig verbunden, daß man ihren Inhalt durch Einblasen von Stickstoff restlos in dieses hinüberpumpen konnte. Wir vereinigten auf diese Weise zunächst die Antimonpentachlorid- mit der Kohlenwasserstofflösung, schüttelten das entstehende tief gefärbte Reaktionsgemisch kurz durch und ließen etwa 30 Sekunden später genauso das vorgekühlte Methanol einfließen, wobei das Gemisch augenblicklich wieder eine gelbe Farbe annahm. Anschließend wurde der Ansatz mit 500 ccm Wasser verrührt, das ausfallende Antimonoxyd abfiltriert und die beiden Flüssigkeitsphasen voneinander getrennt. Dem Antimonpentoxyd haftete gelbe organische Substanz an, die nach dem Trocknen mit warmem Äthylenchlorid ausgewaschen werden konnte. Es blieben 0.79 g (= 86% d.Th.) reines Antimonpentoxyd zurück. Die organische Verunreinigung wurde als der eingesetzte Kohlenwasserstoff indentifiziert: 1.237 g vom Schmp. 239-241° (I). Aus der oben abgetrennten organischen Phase fiel nach Trocknen mit Calciumchlorid beim Eindampfen weiteres organisches Produkt in Form eines gelben Harzes an. Nach Aufnehmen in wenig Methylenchlorid ergaben sich daraus nacheinander folgende Kristallfraktionen:

Fraktion	Schmelzbereich	Menge
(II)	240-242°	0.493 g
(III)	215-235°	0.257 g
(IV)	210-228°	0.019 g
(V)	165-230°	0.125 g
Rest	Harz	0.112 g

Die Fraktionen II, III und IV erwiesen sich als chlorfrei, schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid/Benzin bei 236-240° und zeigten bei der Mischschmelzprobe mit dem Ausgangskohlenwasserstoff keine Schmelzpunktserniedrigung, waren mit diesem also identisch. Die insgesamt regenierte Menge (I-IV) betrug 2.006 g (= 79% d.Th.).

Die Fraktionen V und IV enthielten zusammen 2.14% Chlor, was dem Gehalt von 0.069 g einer Chlorverbindung vom Typ des Monochlor-pentaphenyl-cyclopentadiens entspricht.

Wie ein weiterer Versuch zeigte, erhöht sich bei der Aufarbeitung der Anteil an chlorhaltigen Harzen auf Kosten der Kohlenwasserstoffmenge, wenn die Methanoleinwirkung nicht unmittelbar auf die Bereitung der Verbindung $C_{37}H_{30}Cl_7Sb$ erfolgt. So erhielten wir nach einer entsprechenden Verweilzeit von 1 Stunde (bei -30°) nur noch 59% des eingesetzten Kohlenwasserstoffs (= 0.481 g, neben 0.344 g Harz) zurück.

6. Die Umsetzung von 1.2.3.4-Tetraphenyl-butadien mit Antimonpentachlorid

Unter Einleiten eines Stickstoffstromes und gleichzeitigem Rühren läßt man bei -65° zu einer Lösung von 1.55 g (= 4.3 mMol) 1.2.3.4-Tetraphenyl-butadien[18] und 20 ccm Methylenchlorid 1.30 g (= 0.55 ccm = 4.3 mMol) wasserfreies Antimonpentachlorid in Verdünnung mit 10 ccm Methylenchlorid innerhalb von 8 Minuten hinzufließen. Das Reaktionsgut trübt sich unter gleichzeitiger Braunfärbung. Nach beendeter Zugabe wird das Kühlbad durch ein wärmeres von -30° ausgewechselt. In etwa 10 Minuten hat das Reaktionsgemisch diese Temperatur angenommen und einen reinen dunkelvioletten Farbton erhalten. Im Anschluß daran kühlt man sofort wieder auf die Ausgangstemperatur hinunter.

Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes setzt man das Reaktionsgefäß an die Hochvakuumanlage und treibt bei -55° (die letzten 5 Stdn. bei -20°) und einem Druck von 1-2 Torr alle flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle über. Nach 50stdg. Destillation wird das Kondensat, das aus Methylenchlorid und Chlorwasserstoff besteht, mit dest. Wasser ausgezogen und der wäßrige Anteil mit 1 n Natronlauge titriert. Verbrauch: 3.96ccm, entsprechend einer Chlorwasserstoffmenge von 3.96 mMol (d.s. ziemlich genau 1 Mol auf 1 Mol eingesetztes Antimonpentachlorid).

Im Reaktionsgefäß hinterbleibt ein beinahe schwarzes Harz. Zur Reinigung wird es in 6 ccm vorgekühltem Methylenchlorid aufgelöst und darauf mit 12 ccm Petroläther (Sdp. 25-40°) wieder vorsichtig ausgefällt. Man gießt das Lösungsmittelgemisch ab, pulverisiert es danach und bringt es zum Trocknen abermals ins Hochvakuum. Reinausbeute an der Verbindung $C_{28}H_{21}Cl \cdot SbCl_3$ 2.49 g (= 92% d.Th.).

58.42 mg Subst., 1.90 ccm 0.1 n $KBrO_3$ = 11.57 mg Sb
79.33 mg Subst., 5.99 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 18.37 mg Cl

$C_{28}H_{21}Cl_4Sb$ (621.1) Ber.: Sb 19.61 Cl 22.84
Gef.: Sb 19.80 Cl 23.15

Der blauschwarze Körper zersetzt sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 40-42°. Er bildet in indifferenten Lösungsmitteln (z.B. Methylenchlorid) violette Lösungen, die auf Methanolzugabe augenblicklich mit Farbveränderung nach Gelbbraun reagieren.

7. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit konz. Schwefelsäure

In einer Schliff-Falle wurden 0.987 g (= 2.05 mMol) Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien mit 12 ccm 98proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur vermischt. Die gelbe organische Substanz begann sogleich, mit tief violetter Farbe in Lösung zu gehen (Absorptionsspektrum s.Tab. 2, S. 20). Zur quantitativen Erfassung des entwickelten Chlorwasserstoffs wurde ein trockner Stickstoffstrom durch das Reaktionsgemisch hindurchgeleitet, der anschließend noch eine mit 50 ccm dest. Wasser und 25.0 ccm 0.1 n Natronlauge beschickte Waschflasche passierte.

Nach 42 Stunden Reaktionsdauer war die Waschlösung durch abdestillierte Salzsäure weitgehend neutralisiert. Ihr Chlorgehalt belief sich danach auf 1.558 mMol (= 76% d.Th.). Die Aufarbeitung der Schwefelsäurelösung erfolgte durch Eingießen in das fünffache Volumen Eiswasser, wobei die violette Farbe zunächst nach Blau umschlug, um bei der Neutralisation mit Natronlauge schließlich in Gelborange überzugehen. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und der Rückstand zur Isolierung des organischen Produktes im Soxhlet mit siedendem abs. Äthanol extrahiert; doch blieb diese Operation auch nach 60 Stunden ohne Erfolg.

Es schloß sich daher noch ein weiterer Versuch mit einer größeren Substanzeinwaage an. Die Aufarbeitung erbrachte in diesem Fall ein nahezu chlorfreies Harz, das nicht zur Kristallisation angeregt werden konnte und nicht näher identifiziert wurde.

8. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien-1-ol mit konz. Schwefelsäure

Man bereitet aus 2.18 g (= 4.7 mMol) Pentaphenyl-cyclopentadienol[17] und 137 ccm 98proz. Schwefelsäure eine intensiv violette Lösung (Absorptionsspektrum s.u.), läßt diese unter Stickstoff 65 Minuten stehen, filtriert danach durch eine Glasfritte G4 und rührt zur Zersetzung in 1 500 ccm Eiswasser ein. Es entsteht eine schwach gelbe Suspension, aus der sich nach mehreren Stunden ein schlammartiger Körper absetzt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser säurefrei gewaschen und, da er zum Schluß dem Filter klebrig anhaftet, in 60 ccm Methylenchlorid aufgelöst. Beim Eindampfen dieser mit Calciumchlorid getrockneten Lösung bleibt ein gelbes Harz zurück, das noch 2 Stunden bei 30-40° im Hochvakuum getrocknet wird und sich darauf pulverisieren läßt. Erweichungsbereich: 110-180°. Ausbeute: 2.00 g.

Sämtliche Versuche, aus diesem Produkt einen kristallisierbaren Anteil abzufangen, blieben erfolglos.

Die Lage der wichtigsten Maxima (zwischen 200 und 750 mμ) und er Logarithmus ihrer Molextinktionen für die bei der Lösung des 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlorcyclopentadiens (Versuch 7) und des 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien-1-ols in Schwefelsäure auftretenden intensiv violetten Färbungen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Absorption in 98proz. Schwefelsäure			
R-Cl		R-OH	
(mμ)	(log ε)	(mμ)	(log ε)
350	3.96	350	3.95
408	4.00	408	3.95
515	4.37	515	4.35
R = 1.2.3.4.5-Pentaphenylcyclopentadienyl-Rest			

9. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit Silber-fluoborat

a) Versuch zur direkten Erfassung des Reaktionsproduktes

5.17 g (= 10.7 mMol) Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien werden in einer Stickstoffatmosphäre in 80 ccm Äthylenchlorid aufgelöst. Nach einem viertelstündigen Stehen in einem -30° kalten Bad tropft man zu der Lösung 6 ccm einer Silberfluoborat-Äthylenchlorid-Lösung hinzu, die 2.09 g (= 10.7 mMol) des wasserfreien Silbersalzes [19] enthält. Anschließend wird die Badtemperatur weiter auf -45° herabgesetzt. Die Silberchloridabscheidung tritt schon während des Zutropfens ein; gleichzeitig entsteht eine dunkelblaue Färbung, die im Verlaufe von etwa 1 Stunde in ein reines Violett übergeht. Außerdem gibt es eine geringe Bildung von Bortrifluoriddämpfen. Da sich nach 4 Stunden erst 1.03 g (= 68% d.Th.) Silberchlorid abgeschieden hatten, ließen wir zur Reaktionsvervollständigung noch weitere 6 Stdn. bei 45° stehen, woraufhin sich die Silberchloridausbeute auf 1.46 g (= 96% d.Th.) erhöhte. Beim Eindunsten des Filtrats im Hochvakuum bei -50 bis -30° hinterbleibt ein dunkelviolettes Harz, das nicht in den kristallinen Zustand übergeführt werden konnte. Ausbeute: 6.2 g.

Das Produkt ist empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit sowie Temperaturerhöhung. Bringt man es beispielsweise auf Zimmertemperatur, so setzt innerhalb weniger Minuten unter Braunfärbung die Zersetzung ein. Eine exakte Analyse ließ sich nicht durchführen, weil das Harz seine klebrige Beschaffenheit auch bei tieferen Temperaturen beibehielt, die ein schnelles und einwandfreies Einwägen nicht zuließ. Dagegen konnte das Reaktionsprodukt mit zahlreichen nucleophilen Agenzien umgesetzt werden.

b) Die Aufarbeitung des primären Reaktionsproduktes mit nucleophilen Agenzien

In einer weiteren Versuchsreihe wurde nach Absaugen des Silberchlorids das oben beschriebene Reaktionsprodukt nicht isoliert, sondern das erhaltene Filtrat mit einer Reihe von nucleophilen Reagenzien umgesetzt, wobei in den meisten Fällen die violette Färbung innerhalb sehr kurzer Zeit verschwand. Lediglich bei Zusatz von Natrium-cyanid, das in Acetonitril suspendiert zur Anwendung kam, geschah dies erst nach Erwärmen auf 0°.

Die Aufarbeitung erfolgte hier stets durch Eingießen in Wasser und Isolierung der organischen Reaktionsprodukte als Eindampfrückstand der Äthylenchlorid-

Phase. Die bei diesen Versuchen unter Verwendung von Wasser, Methanol, Äthanol, Chlorid- und Jodid-Ionen (in Form der Triäthylammoniumsalze) sowie Cyanid-Ionen (als Natriumsalz) erzielten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 (S. 23) zusammengestellt.

In einem gesonderten Versuch, in dem sich eine 97proz. Silberchloridausbeute ergab, wurden nach Methanolzusatz bei der Aufarbeitung in der wäßrigen Phase mit Nitron[20] Fluoborat-Ionen zu 39% der eingesetzten Menge nachgewiesen.

10. Die Umsetzung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien mit Silber-perchlorat

a) Versuch zur direkten Erfassung des Reaktionsproduktes

Im Kühlbad von -29° wurden unter Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit die Lösungen von 1.27 g (= 2.64 mMol) Pentaphenyl-chlor-cyclopentadien in 30 ccm Nitromethan und 0.55 g (= 2.64 mMol) wasserfreiem Silber-perchlorat in 10 ccm Nitromethan vereinigt. Bald darauf setzte die Silberchloridabscheidung ein, doch verfärbte sich das Gemisch bei dieser Temperatur nur zögernd nach Violett. Deshalb wurde zur Erzielung einer schnelleren Umsetzung das Bad vorübergehend bis auf -2° erwärmt. Nach weiterem 12stdg. Stehen bei -25° betrug die Silberchloridausbeute 0.36 g (= 94% d.Th.).

Im Hochvakuum bei -25° ließen wir eine Probe des Filtrats eindunsten, worauf ein rotviolettes nichtkristallisierbares Harz zurückblieb, das infolge seiner thermischen Empfindlichkeit bzw. seiner klebrigen Beschaffenheit (ähnlich wie in Versuch 9a) keine exakte Analyse gestattete. Ein anderer Teil des Filtrats (ca. $^2/_5$ des Ansatzes) wurde in den Kühlschrank gestellt. Nach 6 Tagen (die Farbe hatte sich aufgehellt) kristallisierten 0.21 g einer farblosen Substanz in Form von feinen Nädelchen aus. Diese war chlorfrei und wies annähernd die Zusammensetzung eines Pentaphenyl-cyclopentadienols auf:

3.455 mg Subst., 11.414 mg CO_2, 1.850 mg H_2O
127.47 mg Subst., 8.24 ccm CH_4 bei 22.4° und 728 Torr

$C_{35}H_{26}O$ (462.6) Ber.: C 90.88 H 5.67 ZEREWITINOFF-akt. H 0.218
Gef.: C 90.15 H 5.99 " H 0.257,

war jedoch mit 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclopentadien-1-ol nicht identisch, wie Schmelzpunkt (191-193°, Lit.: 175-176°) und Mischschmelzprobe (18° Depression gegenüber dem Vergleichspräparat) zeigten. Die Prüfung auf phenolische OH-Gruppen mit Eisen(III)-chlorid verlief negativ.

Tabelle 3

Darstellung des Primärproduktes					Umsetzung des Primärproduktes		
Nr.	a) R-Cl (1) b) Silber-fluoborat (g)	(mMol)	abgesch. Silber-chlorid (g)	(% d.Th.)	nucleophiles Agens (2)	Reakt.-bedingungen (°C/Std.)	Reaktionsprodukt Ausbeute (g) Analysendaten
1	a) 10.54 b) 4.28	21.8 21.9	2.48	80	Wasser	-30°/2	gelbes Harz (8.86) Cl 0.69
2	a) 9.46 b) 4.24	19.7 21.8	2.36	84	Methanol	-30°/5	gelbes Harz (7.85) OCH_3 0.29 Cl 0.69
3	a) 6.17 b) 2.50	12.8 12.8	1.23	67	Äthanol	-26°/1	gelbes Harz (5.62) OC_2H_5 0.90
4	a) 4.02 b) 2.00	8.4 10.3	1.14	96	Triäthyl-ammonium-chlorid	-35°/2	gelbes Harz (3.44) Cl 4.34
5	a) 13.35 b) 5.42	27.7 27.7	3.33	84	Triäthyl-ammonium-jodid	-35°/1.5	h.braunes Harz (11.21) J 0.26
6	a) 12.50 b) 5.08	26.0 26.0	3.72	100	Natrium-cyanid	-30°/2	gelbes Harz (10.8) (3)

(1) = 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1-chlor-cyclopentadien

(2) Das Reagens wurde jeweils im Überschuß angewendet.

(3) Das gelbe Harz war nach Reinigung durch fünfmaliges Umfällen aus Äthylenchlorid mit Benzin (Sdp. 40-80°) (30proz. Substanzverlust) stickstoff-, chlor- und fluorfrei und zeigte etwa die Zusammensetzung des Bis(pentaphenyl-cyclopentadienyl)-äthers:

3.251 mg Subst., 11.094 mg CO_2, 1.552 mg H_2O

$C_{70}H_{50}O$ (907.2) Ber.: C 92.68 H 5.56

Gef.: C 93.12 H 5.34 Mol.-Gew. 989

b) Die Aufarbeitung des primären Reaktionsproduktes mit nucleophilen Agenzien

Auch hier wurde die violette Reaktionslösung ohne Versuch der Isolierung des farbigen Primärproduktes durch Umsetzen mit Methanol, p-Chlor-anilin und Trichloräthanol als nucleophile Reagenzien in farblose Sekundärprodukte übergeführt, die in Analogie zu Versuch 9b durch Eingießen der Reaktionslösung in dest. Wasser aufgearbeitet wurden. Die hierbei erzielten Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 4 (Seite 25) zusammengestellt.

11. Die Umsetzung von 1.1.2.3.4.5-Hexachlor-cyclopentadien mit Antimonpentachlorid

Unter Stickstoff verdünnt man 9.55 g (= 35 mMol) Hexachlor-cyclopentadien mit 10 ccm Äthylchlorid und trägt in diese Lösung bei -50° Außentemperatur unter Rühren 10.47 g (= 35 mMol) Antimonpentachlorid tropfenweise ein. Die Reaktion kommt sofort unter Orangerotfärbung des Reaktionsgutes in Gang. Ist schließlich das Zutropfen beendet, kühlt man auf -78° ab und läßt bei dieser Temperatur über die Nacht stehen, wobei es zur Abscheidung eines schwach gelben Kristallisats kommt. Mittels einer mit Trockeneis gekühlten Glasfritte G2 wird dieses am nächsten Morgen unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt abgesaugt, zweimal mit je 10 ccm vorgekühltem Äthylchlorid nachgewaschen und anschließend im Hochvakuum 12 Stunden bei -65° getrocknet.

Die Substanz fiel nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthylchlorid in einer Reinausbeute von 17.9 g (= 89% d.Th.) an und schmolz bei ca. -50° zu einer tief orangebraunen Masse, die (auch nach 24stdg. Stehen bei Raumtemperatur) unterhalb -50° wieder nahezu farblos erstarrte.

154.82 mg Subst., 5.39 ccm 0.1 n $KBrO_3$ = 32.81 mg Sb
18.52 mg Subst., 3.60 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 12.76 mg Cl

$C_5Cl_{11}Sb$ (571.8) Ber.: Sb 21.29 Cl 68.21
Gef.: Sb 21.19 Cl 67.92

Bzgl. der elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd vgl. Tabelle 8 (Seite 31).

Tabelle 4

		Versuch A	Versuch B	Versuch C
Bereit. der Lösung des viol. Primär-prod.	Pentaphenyl-chlor-cyclo-pentadien	2.45 g 5.08 mMol	1.42 g 2.95 mMol	0.97 g 2.01 mMol
	Silber-perchlorat	1.05 g 5.08 mMol	0.61 g 2.95 mMol	0.42 g 2.01 mMol
	abgeschied. Silber-chlorid	0.43 g 59% d.Th.	0.31 g 73% d.Th.	0.16 g 57% d.Th.
Umsetz. der Lösung des viol. Primär-prod.	nucleophiles Agens (1)	Methanol	p-Chloranilin	Trichlor-äthanol
	Reaktions-bedingungen	-30°/2 Stdn.	-30°/2 Stdn.	-26°/2 Stdn.
	Reaktions-produkte	rotes Harz daraus: 0.52 g krist. Substanz A (2) Schmp.: ab 145° (u.Z.)	gelbes Harz daraus: 0.32g krist. Substanz B (3) Schmp.: 189° (u.Z.)	wegen sekundärer Reaktionen nicht isoliert (4)

(1) Im Überschuß angewendet; bei Zugabe trat sofort Entfärbung ein.

(2) Die Substanz A fiel beim Anreiben des hellroten Harzes mit Diäthyläther in Form roter Kristalle an, die sich aus Tetrahydrofuran umkristallisieren ließen. Sie enthielt auf Grund der Elementaranalyse ca. 1 Cl-Atom und 5 O-Atome pro Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Einheit, ohne daß bisher nähere Konstitutionsangaben möglich sind.

2.898 mg Subst., 7.777 mg CO_2, 1.420 mg H_2O

46.34 mg Subst., 0.80 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 2.84 mg Cl

$C_{35}H_{27}ClO_5$ (563.1) Ber.: C 74.66 H 4.83 Cl 6.30

Gef.: C 73.23 H 5.36 Cl 6.12

(3) Die Substanz B wurde durch Anreiben des gelben Harzes mit Diäthyläther gewonnen und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Sie erwies sich als vollkommen stickstofffrei.

(4) Im Falle des Trichloräthanol-Versuches trat sofort nach Zusatz bei -26° eine ziemlich rasch verlaufende Silberchloridabscheidung ein, die auf die Reaktion der Trichlormethyl-Gruppe mit dem noch nicht verbrauchten Silber-perchlorat zurückzuführen war. Auf eine Aufarbeitung des Ansatzes wurde unter diesen Umständen verzichtet.

12. Die Zersetzung der Verbindung $C_5Cl_{11}Sb$ mit Wasser

Eine Suspension von 17.34 g (= 30.3 mMol) der Verbindung $C_5Cl_{11}Sb$ (Versuch 11) in ca. 80 ccm flüssigem Schwefeldioxyd wurde bei -65° mit 15 g vorgekühltem, fein zerstoßenem Eis versetzt. Da beide Substanzen in diesem Medium nur eine geringe Löslichkeit besitzen, behielten wir unter kräftigem Schütteln diese Temperatur zunächst 3 Stunden lang bei. Dann wurde das Kühlbad entfernt, woraufhin das Schwefeldioxyd langsam abdestillierte und das Reaktionsgemisch allmählich Zimmertemperatur annahm.

Die Aufarbeitung geschah durch Versetzen mit je 50 ccm Methylenchlorid und Wasser, Abfiltrieren des gebildeten Antimonpentoxyds (4.3 g) und Vakuumdestillation des Eindampfrückstandes der mit Natriumhydrogenkarbonatlösung gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten organischen Phase. Die bei 104-107°/11 Torr schließlich übergehende Fraktion erwies sich auf Grund des Siedepunktes, des typischen Geruchs, des Chlorgehalts (78.15%, ber.: 78.00%) und der Brechungszahl (n_D^{20} = 1.5647, Lit. [21] 1.5652) als Hexachlor-cyclopentadien. Ausbeute 7.50 g (= 91 % d.Th.).

13. Die Zersetzung der Verbindung $C_5Cl_{11}Sb$ mit Äthanol

Zu einer Lösung von 17.0 g (= 29.7 mMol) der Verbindung $C_5Cl_{11}Sb$ (Versuch 11) in 65 ccm Methylenchlorid wurden in einer Stickstoffatmosphäre bei -50° Badtemperatur 3 ccm abs. Äthanol unter Rühren hinzugegeben. Die Farbe der Lösung verschwand hierbei sofort. Nach 40 Minuten wurde der Ansatz in Wasser eingegossen und auf Zimmertemperatur erwärmt. Die Aufarbeitung wie in Versuch 12 führte zu 4.07 g Antimonpentoxyd und 7.68 g Hexachlor-cyclopentadien (= 93% d.Th.), dessen Identifizierung wie dort geschah.

14. Versuch zur Umsetzung von 1.1.2.3.4.5-Hexachlor-cyclopentadien mit Silberfluoborat

10.53 g (= 38.5 mMol) Hexachlor-cyclopentadien wurden unter Stickstoff mit 40 ccm Nitromethan und einer Lösung von 7.49 g (= 38.5 mMol) Silberfluoborat in 20 ccm Nitromethan bei -32° Kühlbadtemperatur vermengt. Nachdem bei dieser Temperatur die Silberchloridabscheidung nach 8 Stunden noch völlig ausblieb, erwärmten wir das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur und sorgten außerdem durch mechanisches Schütteln für eine bessere Durchmischung, da das Hexachlor-cyclopentadien nur z.T. in Lösung gegangen war. Auch unter

diesen Bedingungen kam es kaum zu einer Umsetzung: Nach 16 Tagen betrug die Silberchloridausbeute nur 0.254 g (= 4.6% d.Th.).

Nach dem Behandeln mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat lieferte das Filtrat bei der Destillation 8.62 g unverändertes Hexachlor-cyclopentadien zurück (Sdp. 104-106°/11 Torr; n_D^{20} = 1.5646).

15. Die Umsetzung von 1.1.2.3.4.5-Hexachlor-cyclopentadien mit Silberperchlorat

Eine Lösung von 6.42 g (= 23.7 mMol) Hexachlor-cyclopentadien, 9.82 g (= 47 mMol) Silberperchlorat und 60 ccm trocknem Nitromethan wurde unter gelegentlichem Umschütteln bei Feuchtigkeitsausschluß 10 Stunden lang auf 52-55° und weitere 12 Stunden auf 55-60° (jeweils Badtemperatur) erhitzt, wobei bereits kurz nach Beginn des Erhitzens die Silberchloridabscheidung einsetzte und gleichzeitig Phosgengeruch auftrat. Um das Phosgen quantitativ zu erfassen, setzten wir an das Reaktionsgefäß eine mit flüssiger Luft gekühlte und vor Feuchtigkeit geschützte Falle an und trieben gegen Ende der Reaktionszeit alle entwickelten Gase mittels eines Stickstoffstroms in diese Falle über. Das in dem Kondensat enthaltene Phosgen wurde durch Behandeln mit einer ätherischen Anilinlösung in Diphenylharnstoff übergeführt[22]. Ausbeute: 0.394 g (entsprechend 1.9 mMol Phosgen bzw. 17% d.Th. +)).

Im eigentlichen Reaktionsgefäß hatten sich 6.22 g (= 92% d.Th.) Silberchlorid abgeschieden. Zur Aufarbeitung wurde zunächst das restliche Silber durch Zusatz von 0.3 ccm Methyljodid als Silberjodid ausgefällt (0.29 g) und anschließend das überschüssige Methyljodid durch einstündiges Hindurchleiten von Stickstoff wieder entfernt. Die nunmehr silberfreie Lösung der Reaktionsprodukte wurde (in einem Fall nach Zugabe von 5 ccm Methanol) in 400 ccm Wasser gegossen und im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Aus der organischen Phase fiel die Verbindung C_9Cl_8 nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bei der Vakuumdestillation (11 Torr) zunächst in Form eines gelben Öles vom Sdp. 102-107° an, das in der Vorlage kristallin erstarrte. Schmp. 85-86° nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin (Sdp. 40-80°). Ausbeute: 1.47 g aus 47% des Ansatzes (= 77% d.Th. +)).

+) Der Theorie liegt die im theor. Teil gemachte Annahme zugrunde, daß 1 Mol Phosgen pro 2 Mol eingesetztem Hexachlor-cyclopentadien gebildet wird.

3.150 mg Subst., 3.200 mg CO_2, 0.000 mg H_2O

81.82 mg Subst., 16.69 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 59.18 mg Cl

C_9Cl_8 (391.8) Ber.: C 27.59 H 0.00 Cl 72.41

Gef.: C 27.67 H 0.00 Cl 72.33

Die Substanz ist nicht mit Perchlor-inden identisch, wie sich aus einer Mischschmelzprobe mit einem nach TH. ZINCKE und H. GÜNTHER[9] dargestellten Präparat (Schmp.-depression 10-12°) und aus einem Vergleich der UV-Absorption mit diesem Präparat ergab.

Eine Übersicht über weitere Versuche, die ebenfalls die Umsetzung des Hexachlor-cyclopentadiens mit Silberperchlorat, jedoch unter anderen Temperaturverhältnissen, zum Ziele hatten, gibt Tabelle 5.

Tabelle 5

Nr.	Ausgangssubstanzen		Reaktions-		Reaktionsprodukte					
	Hexachlor-cyclo-pentadien (mMol)	Silber-per-chlorat (mMol)	temp. (°C)	zeit	Silber-chlorid mMol	% +)	Phosgen mMol	% +)	C_9Cl_8 mMol	% +)
I	23.6	47.2	20-25	17 Tage	33.5	(71)	0.5	(5)	6.1	(73)
II	23.8	47.6	60	17 Stdn.	47.1	(98)	7.1	(60)	5.2	(44)

16. Versuch zur Darstellung des Cyclopentadienyl-fluoborats

a) Die Umsetzung von Diazo-cyclopentadien mit Bromwasserstoff

2.60 g (= 28.2 mMol) Diazo-cyclopentadien[23], gelöst in 31 ccm Äthylenchlorid, wurden bei -30° innerhalb 15 Min. mit 6.85 ccm einer 4.12 m ätherischen Bromwasserstofflösung vereinigt. Die Reaktionslösung färbte sich im ersten Augenblick violett, doch schlug der Farbton in wenigen Sekunden nach Braun und

+) Die proz. Ausbeuteangaben an Silberchlorid beziehen sich auf einen Umsatz von 1 Mol Hexachlor-cyclopentadien mit 2 Mol Silberperchlorat, die proz. Ausbeuten an Phosgen und der Verbindung C_9Cl_8 auf den durch die abgeschiedene Silberchloridmenge gegebenen Anteil der tatsächlich umgesetzten Moleküle.

Schwarz um. Gleichzeitig entwickelten sich bei 23° und 731 Torr) ca. 600 ccm Stickstoff. Eine Stunde danach entfernten wir den Äther sowie einen geringen Anteil des Äthylenchlorids bei -30° im Hochvakuum (abdestillierte Gesamtmenge: 19 ccm).

b) Die Umsetzung der Reaktionslösung mit Silberfluoborat

Bei der noch immer unveränderten Temperatur von -30° wurde das Reaktionsgut mit einer Lösung von 5.50 g (= 28.5 mMol) Silberfluoborat in 20 ccm Äthylenchlorid versetzt. Es entstand ein Niederschlag, den wir unter Aufrechterhaltung der Außenkühlung unter Stickstoff abfiltrierten, mit einer Methylenchlorid-Äthylenchlorid-Mischung (1:2) nachwuschen und im Hochvakuum bei -30° trockneten. Wir gelangten dadurch zu 7.3 g einer pulverförmigen schwarzen Substanz; ferner gewannen wir aus dem leicht gefärbten Filtrat im Hochvakuum einen Eindampfrückstand von 1.1 g, der auf Grund einer Silber- und Fluoboratbestimmung aus 0.8 mMol nicht umgesetztem Silberfluoborat bestand. Das schwarze Reaktionsprodukt erwies sich als unlöslich in organischen Lösungsmitteln (wie Methylenchlorid, Äthylenchlorid und Dioxan). Zur weiteren Untersuchung zersetzten wir es mit Wasser, wobei es hellbraun wurde. Die wäßrige Phase reagierte sauer und enthielt 6.4 mMol Fluoborat-Ionen, 1.5 mMol Fluorid-Ionen und 4.8 mMol Silber-Ionen. Aus dem wasserunlöslichen Teil wurden mit einer 10proz. Kaliumcyanidlösung 3.38 g (= 62% d.Th.) Silberbromid extrahiert. Der Rest (2.2) war ein amorphes, organisches Produkt, das sich ohne Erweichung auf 310° erhitzen ließ. Es war fluorfrei, der Bromgehalt betrug 0.32%.

17. Leitfähigkeitsmessungen

Sämtliche Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30° unter den von F.KLAGES und Mitarbeitern[11] angegebenen Bedingungen. In den folgenden Tabellen sind die Meßergebnisse wiedergegeben. Es bedeuten:

V = Lösungsvolumen
c = Konzentration in Mol/Liter
R = Widerstand der Lösung in Ohm
R_o = Widerstand des reinen Schwefeldioxyds in Ohm
K = Widerstandskapazität der Meßzelle (= $631 \cdot 10^{-3}$)
k = spezifische Leitfähigkeit der Lösung in $Ohm^{-1}cm^{-1}$
k_o = spezifische Leitfähigkeit des reinen Schwefeldioxyds in $Ohm^{-1}cm^{-1}$
Λ = molare Leitfähigkeit ($[k-k_o]/c$) in $Ohm^{-1}cm^{-1}Mol^{-1}l$

Tabelle 6

Leitfähigkeit der Verbindung $C_{39}H_{35}Cl_9Sb$ (Versuch 1): Kurve III, Seite 5

V ccm	c $\cdot 10^6$	$\sqrt{c}$ $\cdot 10^3$	R	$k-k_o$ $\cdot 10^7$	Λ $\cdot 10^4$
24.4	2069	45.5	5245	1203	581.4
29.4	1717	41.4	6120	1031	600.4
31.5	1603	40.0	6475	975	608.0
42.0	1202	34.7	8520	741	616.1
45.5	1110	33.3	9200	686	618.1
53.0	953	30.9	10600	695	624.9
58.7	860	29.3	11580	545	633.5
67.6	747	27.3	13160	480	642.0
75.4	670	25.9	14380	439	655.3
80.7	626	25.0	15290	413	659.6
86.8	582	24.1	16590	380	653.9
91.9	549	23.4	17360	364	661.6
95.6	528	23.0	18000	351	663.8
102.3	494	22.2	19180	329	666.6
119.0	424	20.6	22260	284	668.1

Einwaage: 45.90 mg (= 0.050 mMol) $R_o = 1.10 \cdot 10^{+6}$

$k_o = 0.57 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 7

Leitfähigkeit der Verbindung $C_{37}H_{30}Cl_7Sb$ (Versuch 4): Kurve I, Seite 5

V ccm	c $\cdot 10^6$	$\sqrt{c}$ $\cdot 10^4$	R	$k-k_o$ $\cdot 10^7$	Λ $\cdot 10^4$
31.0	1537	392	11690	535	348.2
40.1	1232	351	14400	433	351.8
43.5	1136	337	15420	404	356.1
51.0	973	312	17500	356	365.5
56.1	876	296	19500	319	363.9
60.3	818	286	20500	303	370.4
68.3	718	268	22550	275	382.9
78.1	630	251	25700	241	382.1
94.5	524	229	30490	202	385.6
108.0	458	214	34000	181	394.8
132.0	373	193	42000	145	390.3

Einwaage: 41.63 mg (= 0.049 mMol) $R_o = 1.3 \cdot 10^{+6}$

$k_o = 4.8 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8

Leitfähigkeit der Verbindung $C_5Cl_{11}Sb$ (Versuch 11): Kurve II, Seite 5

V ccm	c $\cdot 10^6$	$\sqrt{c}$ $\cdot 10^3$	R	$k-k_o$ $\cdot 10^7$	Λ $\cdot 10^4$
23.0	5959	77.2	4160	1512	253.7
28.6	4792	69.2	4030	1561	325.8
34.0	4031	63.5	4185	1503	372.9
46.0	2979	54.6	4600	1367	458.8
70.6	1941	44.1	5870	1070	551.2
78.8	1739	41.7	6375	985	566.3
91.0	1506	38.8	7130	880	584.4
97.0	1413	37.6	7510	835	591.2
110.6	1239	35.2	8470	740	597.4
119.2	1150	33.9	8990	697	606.2
130.1	1053	32.5	9615	651	618.4

Einwaage: 78.37 mg (= 0.137 mMol) $R_o = 1.27 \cdot 10^{+6}$

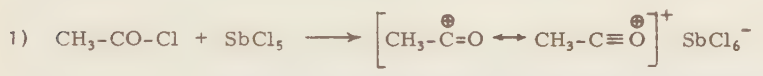
$k_o = 0.49 \cdot 10^{-6}$

B.

UNTERSUCHUNGEN IN DER REIHE DES p-TOLUOLSULFONYL-KATIONS

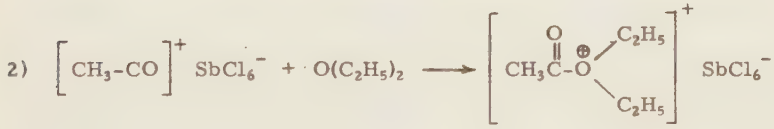
EINLEITUNG

Bekanntlich vermögen Acylhalogenide in Gegenwart von komplexbildenden Agenzien, ihre Halogen-Atome unter Bildung von Carboxonium-Salzen abzudissoziieren. In diesen wird das ursprüngliche Acyl-Kation (I) mit freiem Carbonium-Kohlenstoff durch Mesomerie zum eigentlichen Carboxonium-Ion mit dreibindigem Oxonium-Sauerstoff (II) stabilisiert:



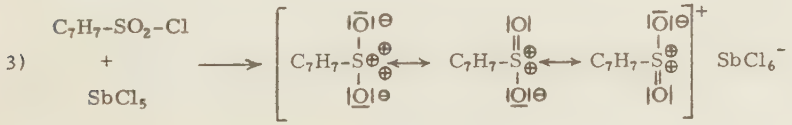
I II

Die $C\equiv\overset{\oplus}{O}$-Dreifachbindung ist derartig reaktionsfähig, daß die Carboxonium-Ionen aromatische Kohlenwasserstoffe im Verlauf von FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen zu acylieren vermögen und, wie F. KLAGES und Mitarbeiter[12] fanden, sich sogar an Äther unter Bildung von Dialkyl-acyl-oxoniumsalzen (III), die ebenfalls noch zu FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen befähigt sind, anlagern:



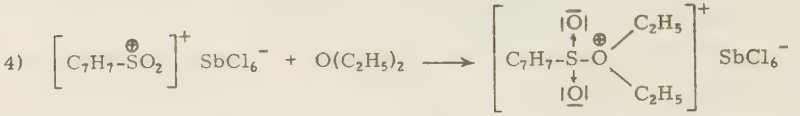
III

Es lag nahe zu versuchen, ob auch von den Sulfonsäurechloriden aus ähnliche, nunmehr jedoch stark sulfonylierende Verbindungen dargestellt werden können; denn für das nach der Abspaltung des Halogens im Sinne der folgenden Gleichung zurückbleibende Arylsulfonyl-Kation mit Elektronensextett am Schwefel (IV) besteht eine analoge Möglichkeit der Mesomeriestabilisierung zu den energetisch gleichwertigen Grenzstrukturen V und VI mit vollständigem Elektronenoktett am Schwefel und Sauerstoff. Die Mesomerie zwischen V und VI entspricht im wesentlichen der des Schwefeldioxyd-Moleküls, so daß die Existenz derartiger Sulfonyl-Salze nicht von vornherein ausgeschlossen erschien.



IV V VI

Nach einigen Vorversuchen von F. KLAGES und E. MÜHLBAUER [13] schien es so, als ob p-Toluolsulfochlorid bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid das Chlor unter Bildung des ionisierten p-Toluolsulfonylats der Struktur IV↔VI abspaltet und als ob diese Verbindung ihrerseits wieder zur Anlagerung von Äther zu dem III entsprechenden Sulfonyl-dialkyl-oxoniumsalz VII befähigt sei:



VII

Für die Möglichkeit der Bildung derartiger Salze des Sulfonyl-Kations bei der Umsetzung von Arylsulfochloriden mit LEWIS-Säuren spricht u.a. auch der Befund von H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER [24], daß p-Toluolsulfochlorid mit Diäthyläther in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid zu p-Toluolsulfonsäure-äthylester und Äthylchlorid reagiert, was am einfachsten über das VII entsprechende Sulfonyl-dialkyl-oxoniumsalz zu erklären ist. Allerdings gelang es diesen Autoren seinerzeit nicht, irgendwelche Zwischenprodukte zu fassen.

Die angenommene Salzstruktur der dargestellten Verbindungen IV↔VI und VII stützte sich im wesentlichen nur auf einige Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd, doch waren sowohl hinsichtlich dieser Leitfähigkeitsbestimmungen als auch hinsichtlich des chemischen Verhaltens beider Substanzen noch einige Unklarheiten vorhanden. Insbesondere wurde bei vorsichtig durchgeführter Hydrolyse der Verbindungen IV↔VI und VII auffallend leicht das p-Toluolsulfonchlorid zurückgebildet, so daß mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß sich das Chlor noch nicht vom Schwefel gelöst hat.

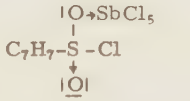
Es war die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen, das Verhalten der Arylsulfonyl-halogenide gegenüber komplexbildenden Halogenverbindungen und verwandte Reaktionen zu erforschen.

THEORETISCHER TEIL

I. Die Konstitution der aus p-Toluolsulfochlorid und Antimonpentachlorid entstehenden Verbindung

Für die Konstitution der aus p-Toluolsulfochlorid und Antimonpentachlorid entstehenden "Additionsverbindung" kommen grundsätzlich zwei Möglichkeiten in Frage:

1. Die bereits in der Einleitung diskutierte und formulierte Struktur (IV$\leftrightarrow$VI) eines Hexachloro-antimonats des p-Toluolsulfonyl-Kations,
2. die Struktur eines normalen Adduktes des Antimonpentachlorids an eines der ungebundenen Elektronenpaare der semipolar gebundenen Sauerstoffatome des p-Toluolsulfochlorid-Moleküls zu dem neutralen Komplex VIII:



VIII

Bei einem solchen Molekül wäre zu erwarten, daß es sich von einem Salz der Struktur IV$\leftrightarrow$VI einerseits im Leitfähigkeitsverhalten, andererseits in seiner Acylierungstendenz unterscheidet.

Es wurde versucht, auf Grund der folgenden Experimente eine Entscheidung zwischen diesen beiden Strukturen zu treffen:

Während Sulfonyl-Kationen der Struktur IV$\leftrightarrow$VI außerordentlich gute Acylierungsmittel darstellen sollten (s.o.), lassen Additionsverbindungen des Typus VIII die nur relativ schwache Acylierungstendenz der Sulfonylchloride erwarten. Unter sehr milden Reaktionsbedingungen müßte das Salz IV$\leftrightarrow$VI daher bei der Einwirkung von Wasser oder Alkoholen die freie p-Toluolsulfonsäure bzw. die p-Toluolsulfonsäure-ester liefern, der nicht ionisierte Komplex VIII hingegen hierbei unter Abspaltung des Antimonpentachlorids das p-Toluolsulfochlorid zurückbilden. Die praktischen Versuche wurden in flüssigem Schwefeldioxyd (für die Hydrolyse) und in Methylenchlorid mit Methanol (für die Alkoholyse) durchgeführt und ergaben selbst bei einer Reaktionstemperatur von -30^0 bzw. -50^0 eine nahezu quantitative Rückbildung des p-Toluolsulfochlorids.

Dieser Versuch spricht bereits ziemlich eindeutig für die Struktur VIII. Es besteht aber immer noch eine, allerdings geringe Wahrscheinlichkeit, daß doch ein Salz der Struktur IV ↔ VI vorliegt und sich in Lösung - entsprechend dem von F. SEEL [25] beschriebenen Bildungsgleichgewicht der Carboxoniumsalze - ein Dissoziationsgleichgewicht mit freiem p-Toluolsulfochlorid und Antimonpentachlorid einstellt, aus dem dann das Antimonpentachlorid durch das zugesetzte Reagens (Wasser bzw. Methanol) herausgefangen wird. Um diese Möglichkeit auszuschließen, gingen wir zu p-Toluolsulfobromid über und setzten dieses mit Antimonpentachlorid um. In diesem Fall wäre die Bildung eines Pentachloromonobromoantimonat-Anions zu erwarten, das bei der erwähnten Gleichgewichtseinstellung mit seinen Bildungspartnern ein Gemisch von p-Toluolsulfobromid und -chlorid liefern sollte:

5)
$$C_7H_7\text{-}SO_2\text{-}Br + SbCl_5 \rightleftharpoons [C_7H_7\text{-}SO_2]^+ [SbCl_5Br]^- \rightleftharpoons C_7H_7\text{-}SO_2\text{-}Cl + SbCl_4Br$$

Das p-Toluolsulfobromid ergab bei der Umsetzung mit Antimonpentachlorid in der Tat eine analoge Additionsverbindung wie das Chlorid, die jedoch bei ähnlich durchgeführter Einwirkung von Wasser bzw. Methanol bei tiefer Temperatur ausschließlich das p-Toluolsulfobromid zurücklieferte. Damit fiel auch die erwähnte Möglichkeit einer Gleichgewichtseinstellung fort, und es bleibt für das Antimonpentachlorid-Addukt des p-Toluolsulfochlorids bzw. -bromids nur die Struktur VIII eines Anlagerungskomplexes übrig.

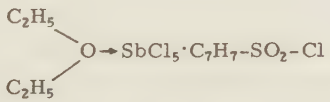
Unter diesen Umständen erforderten die von E. MÜHLBAUER angegebenen Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd, die zunächst für eine Salzstruktur sprachen, eine nochmalige Überprüfung. Die neuen Messungen erfolgten wiederum bei -30°, jedoch wurde der Konzentrationsbereich wesentlich in Richtung höherer Konzentrationen ausgeweitet, um eventuelle Abweichungen vom KOHLRAUSCH-Gesetz erfassen zu können. Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 2 (S. 38) in einem $\Lambda/\sqrt{C}$-Diagramm wiedergegeben und zeigt (bei grundsätzlicher Bestätigung der von E. MÜHLBAUER gemessenen Werte) einerseits wesentlich geringere Leitfähigkeitswerte als das zum Vergleich angeführte Oxoniumsalz (Kurve III), andererseits bei höherer Konzentration ein deutliches Abweichen von der nach dem KOHLRAUSCH-Gesetz für Salze geforderten Geraden. Danach bestätigen auch die Leitfähigkeitsmessungen die oben diskutierte Struktur eines Adduktes, die nunmehr als gesichert gelten kann.

II. Zur Struktur der Additionsverbindung aus p-Toluolsulfochlorid, Diäthyläther und Antimonpentachlorid

Nach Aufklärung der Konstitution des p-Toluolsulfochlorid-Antimonpentachlorid-Adduktes erschien es sehr unwahrscheinlich, daß die Umsetzung dieser Verbindung mit Äther tatsächlich zu einem O.O-Dialkyl-O-sulfonyl-oxoniumsalz der Struktur VII führt. Die nach Angaben von E. MÜHLBAUER hergestellte Ätherverbindung wurde daher ebenfalls in die Untersuchung miteinbezogen und bei -30^0 in Schwefeldioxyd der Einwirkung von Wasser bzw. bei -45^0 in Methylenchlorid der Einwirkung von Methanol unterworfen. In beiden Fällen entstand wiederum p-Toluolsulfo-chlorid als einziges Sulfonsäurederivat. Ferner konnte beim Auftropfen von Natronlauge auf die feste Substanz Diäthyläther zurückgewonnen werden.

Schließlich wurde auch hier eine Leitfähigkeitsmessung in flüssigem Schwefeldioxyd durchgeführt. Die in einem $\Lambda/\sqrt{c}$-Diagramm (Abb. 2, Kurve II) wiedergegebenen Werte ordnen sich zwar bei höheren Konzentrationen auch auf einer Geraden an, was an sich für das Vorliegen eines Salzes spricht, doch sind die Leitfähigkeitswerte nach Extrapolation auf die Konzentration null nur etwa halb so groß wie die sämtlicher anderer, von F. KLAGES und Mitarbeitern[11,13] vermessener Oxoniumsalze (vgl. z.B. Kurve III), die um nicht mehr als $\pm$ 20% um einen Mittelwert schwanken. Diese Leitfähigkeitsmessungen können daher nicht als eindeutiger Beweis für die eine oder andere Auffassung dienen.

Unter diesen Umständen muß auch für die Ätherverbindung die von E. MÜHLBAUER angenommene Salzstruktur fallen gelassen werden, ohne daß hier jedoch eine exakte Angabe der Konstitution möglich ist; denn das Antimonpentachlorid kann nur zu einem der beiden Bindungspartner (p-Toluolsulfochlorid oder Diäthyläther) eine Komplexbindung ausbilden. Da die Verbindung nicht nach Äther riecht, bleibt nur die Annahme übrig, daß der Äther fest durch das Antimonpentachlorid zu einem Komplex gebunden wird, und daß dieser Komplex dann eine lockere Additionsverbindung mit dem p-Toluolsulfochlorid im Sinne der Formel IX eingeht:



IX

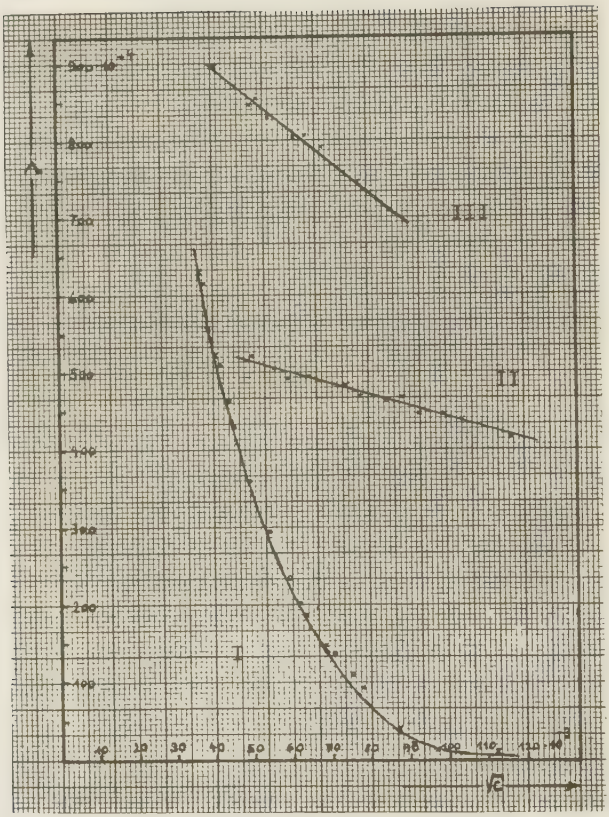


Abb. 2 Leitfähigkeit in Schwefeldioxyd bei -30°

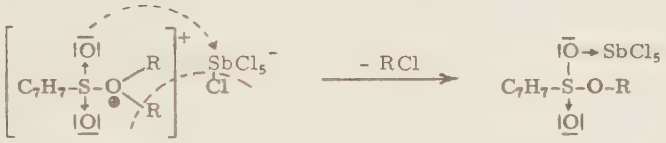
Kurve I: p-Toluolsulfochlorid-Antimonpentachlorid-Addukt

Kurve II: p-Toluolsulfochlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt

Kurve III: Diäthyloxonium-hexachloroantimonat-diäthylätherat (zum Vergleich)

Nur bei der bereits bei Raumtemperatur innerhalb von etwa 12 Stunden eintretenden Zersetzungsreaktion verhält sich unser p-Toluolsulfochlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt wie das Dialkyl-sulfonyl-oxoniumsalz VII. Als Zersetzungsprodukte wurden ein Mol Äthylchlorid und das Antimonpentachlorid-Addukt des p-Toluolsulfonsäure-äthylesters (X) gefunden.

Danach ist einerseits eine Ätherspaltung eingetreten, andererseits das an den Schwefel gebundene Chlor durch Sauerstoff ersetzt worden. Da unter diesen milden Bedingungen das Äther-Antimonpentachlorid-Addukt noch nicht zur Abspaltung von Äthylchlorid befähigt ist, läßt sich diese Reaktion am leichtesten von der Dialkyl-sulfonyl-Struktur VII aus im Sinne der folgenden Gleichung erklären:

6) 

VII X

Sie würde dann in voller Analogie zu der von F. KLAGES und G. LUKASCZYK[12] beschriebenen Zersetzung des O.O-Diäthyl-O-acetyl-hexachloroantimonats verlaufen, bei der ebenfalls Äthylchlorid und das Antimonpentachlorid-Addukt eines Esters entsteht.

Trotz dieses Deutungsversuches kann diese Reaktion nicht als Beweis für die Konstitution VII unserer p-Toluolsulfochlorid-Äther-Antimonpentachlorid-Additionsverbindung gewertet werden und die oben angeführten Gegenargumente entkräften, da es durchaus möglich ist, daß das Addukt die oben angegebene Struktur IX aufweist und sich erst bei Zimmertemperatur langsam in das sich sofort spontan zersetzende Salz der Struktur VII umlagert.

III. Die Reaktion der p-Toluolsulfohalogenide mit Silbersalzen sehr starker Säuren

Nachdem die bisher durchgeführten Versuche gezeigt haben, daß selbst Antimonpentachlorid nicht imstande ist, die S-Cl-Bindung des p-Toluolsulfochlorids ionisierend zu spalten, wurde versucht, auf anderem Wege zu den gewünschten Sulfonyl-Salzen zu kommen. Gut geeignet hierzu schien uns die Umsetzung von p-Toluolsulfohalogeniden mit dem von H. MEERWEIN, V. HEDERICH und K. WUNDERLICH[19] in die chemische Praxis eingeführten Silberfluoborat, das wegen der Bildungstendenz der Silberhalogenide besonders befähigt sein sollte, die S-Cl-Bindung im Sinne der folgenden Gleichung unter Bildung der Sulfonylfluoborate zu spalten:

7) $C_7H_7\text{-}SO_2\text{-Hal} + AgBF_4 \longrightarrow \left[C_7H_7\text{-}\overset{\oplus}{S}O_2 \right]^+ BF_4^- + AgHal$

Zudem bietet diese Methode den Vorteil, auch die reaktionsbereiteren Arylsulfobromide und -jodide in die Untersuchungen miteinzubeziehen.

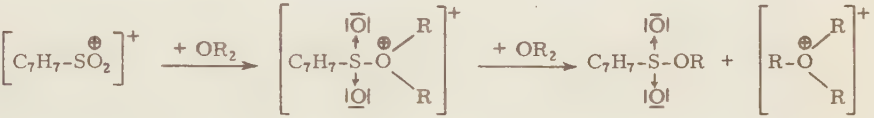
Als erstes wurde p-Toluolsulfochlorid mit Silberfluoborat in Nitromethan umgesetzt. Es trat eine mäßig schnelle, jedoch nahezu quantitative Silberchloridabscheidung ein. Die Reaktionslösung entwickelte Bortrifluoriddämpfe und ergab nach der Aufarbeitung mit Wasser als einziges organisches Reaktionsprodukt p-Toluolsulfofluorid in 84proz. Ausbeute. Demnach ist das erwartete Sulfonyl-Kation derart reaktionsfähig, daß es bei Zimmertemperatur den Tetrafluoroborat-Komplex unter Bildung von p-Toluolsulfofluorid und Bortrifluorid zersetzt:

8) $\left[C_7H_7\text{-}\overset{\oplus}{S}O_2 \right]^+ + BF_4^- \longrightarrow C_7H_7\text{-}SO_2\text{-}F + BF_3$

Auf Grund dieses ersten Versuches besteht nur bei tiefer Temperatur eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Existenz der freien Sulfonyl-Kationen. Doch war für eine derartige Untersuchung das relativ reaktionsträge p-Toluolsulfochlorid nicht mehr geeignet. Wir ersetzten es daher zunächst durch p-Toluolsulfobromid, dann durch p-Toluolsulfojodid, von denen ersteres bei -80^0 in einem Methylenchlorid-Äthylenchlorid-Gemisch als Reaktionsmedium innerhalb 20 Stunden zu etwa 60%, letzteres unter den gleichen Bedingungen schon nach einer Stunde annähernd 100proz. das erwartete Silberhalogenid abschied. In beiden Fällen war diese Reaktion mit der gleichzeitigen Entwicklung von Bortrifluorid verbunden, das selbst bei dieser tiefen Reaktionstemperatur durch Rauchen an der Luft erkenntlich war. Zur Aufarbeitung wurde im Falle des schnell verlaufenden Versuches mit p-Toluolsulfojodid bei der tiefen Reaktionstemperatur Äther zugesetzt und anschließend in Eiswasser eingegossen. Hierbei wurde in 93% Ausbeute p-Toluolsulfofluorid erhalten, woraus geschlossen werden muß, daß das möglicherweise entstandene p-Toluolsulfonyl-Kation auch bei dieser tiefen Temperatur und dem relativ schnellen Reaktionsverlauf so unbeständig ist, daß es praktisch momentan das Tetrafluoroborat-Ion im Sinne der Gleichung 8 zersetzt.

Des weiteren wurde die Umsetzung von p-Toluolsulfojodid mit Silberfluoborat bei -80^0 unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart eines Ätherüberschusses vorgenommen. In diesem Falle trat keine Bildung von p-Toluolsulfofluorid mehr ein, statt dessen konnte bei der Einwirkung von Äther wie bei dem Sulfochlorid-

Versuch der p-Toluolsulfonsäureester und völlig unerwarteterweise Triäthyloxonium-fluoborat isoliert werden. Die bei der oben bei Zimmertemperatur durchgeführten Umsetzung noch offengelassene Frage des Mechanismus der Abspaltung des Alkyl-Kations aus dem O.O-Dialkyl-O-p-toluolsulfonyl-oxonium-Ion (XI) kann nunmehr also dahingehend beantwortet werden: Es wird nicht, wie man zunächst in Analogie zu der zitierten Ätherspaltung von H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER erwartet, unter Zersetzung des Tetrafluoroborat-Ions Äthylfluorid gebildet, sondern das Sulfonyl-dialkyl-oxonium-Ion weist infolge des induktiven Effektes des Sulfonyl-Restes eine derartig große Alkylierungstendenz auf, daß es schon bei der tiefen Temperatur praktisch momentan den Äther zum Triäthyloxonium-Ion zu alkylieren vermag. Wir kommen in summa also zu folgender Reaktionsgleichung:

9) 

Aus den beiden letzten Versuchen geht zwar hervor, daß das erwartete Sulfonyl-Kation auch bei -80° noch sehr rasch weiterreagiert, aber es entstehen doch in Abhängigkeit von den anwesenden nucleophilen Agenzien verschiedenartige Produkte. Danach besteht zum mindesten noch eine gewissen Wahrscheinlichkeit, daß im Augenblick der Bildung des sich abscheidenden Silberhalogenids keine kryptoionogene Umsetzung des sich vom Jod ablösenden Sulfonyl-Kations mit dem Anion stattfindet, sondern daß das p-Toluolsulfonyl-Kation tatsächlich kurzfristig frei auftritt und sich je nach den Reaktionsumständen entscheiden kann, mit welchem der beiden nucleophilen Agenzien (Fluoborat-Anion oder Äther) es sich sekundär umsetzt. Wenn diese Arbeitshypothese zutrifft, sollte man am ehesten mit der Existenz freier Sulfonyl-Kationen rechnen können, wenn sie mit einem Anion kombiniert werden, das nur noch minimale nucleophile Eigenschaften aufweist. Als solches kommt, nachdem sich selbst das Fluoborat-Anion als zu reaktionsfähig erwiesen hat, nur noch das Perchlorat-Anion in Frage.

Es wurde daher in einem letzten Versuch p-Toluolsulfojodid mit Silberperchlorat[26] umgesetzt. Die Reaktion konnte wegen der relativen Schwerlöslichkeit des Silberfluoborats nur in Nitromethan bei Temperaturen um -20° durchgeführt werden und war mit einer starken Jodausscheidung, offenbar infolge der Oxydationswirkung des Silberperchlorats, verbunden. Trotz dieser unerwünschten Nebenreaktionen wurde nach etwa einstündigem Stehen (zuletzt bei Raumtemperatur)

35% des erwarteten Silberjodids isoliert. Aus der Mutterlauge des Silberjodid-Niederschlags fiel nach Zusatz von Triäthylamin-hydrochlorid weiteres Silberhalogenid aus, es waren also noch Silber-Ionen in der Lösung vorhanden. Ferner ergab die Aufarbeitung auf organische Substanz kurze Zeit nach Zugabe des Chlorids ein dickflüssiges Öl, aus dem im ganzen 64 Mol-% (bezogen auf das anfangs abgeschiedene Silberjodid) p-Toluolsulfochlorid auskristallisierten. Danach haben sich etwa 35% der eingesetzten Substanz mit großer Wahrscheinlichkeit im erwarteten Sinne zu einem p-Toluolsulfonyl-perchlorat umgesetzt, das mindestens 1 Stunde beständig ist und dessen Sulfonylierungspotential ausreicht, Chlorid-Ionen bei Zimmertemperatur innerhalb kürzester Zeit in das p-Toluolsulfochlorid überzuführen.

Die weitere Frage, ob das als Zwischenprodukt angenommene p-Toluolsulfonyl-perchlorat ein salzartiges Derivat des gesuchten Sulfonyl-Kations ist oder nur ein homöopolares gemischtes Anhydrid von Sulfonsäure und Perchlorsäure, kann auf Grund dieses Versuches nicht entschieden werden, weil die unerwünschten Nebenreaktionen jede Isolierung dieser empfindlichen Substanz unmöglich machen. Es ist geplant, diese Frage in einer späteren eingehenden Untersuchung zu klären.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchung lassen sich zu folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Die von F. KLAGES und E. MÜHLBAUER dargestellten Substanzen hatten nicht die ursprünglich angenommene Struktur von Salzen des Sulfonyl-Kations bzw. des Sulfonyl-dialkyloxonium-Ions.

2. Die Arylsulfonyl-Kationen scheinen, wenn sie überhaupt existenzfähig sind, noch wesentlich reaktionsfähiger als die Carboxonium-Ionen zu sein, denn die zersetzen Fluoborat-Ionen schon bei -70^{0} in kurzer Zeit zu Arylsulfonylfluoriden und freiem Bortrifluorid.

3. Lediglich das Umsetzungsprodukt von Silberperchlorat und p-Toluolsulfojodid behält einige Zeit nach seiner Bildung seine außerordentlich starke Sulfonylierungswirkung bei, ohne daß jedoch im Augenblick die Frage geklärt werden kann, ob es sich bei ihm wirklich um ein Salz des freien Sulfonyl-Kations handelt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die folgenden Versuche wurden unter den von F. KLAGES und Mitarbeitern angegebenen Bedingungen durchgeführt. Literaturhinweise hierzu sowie auch nähere Angaben über die im folgenden angewendeten Analysenverfahren und die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit finden sich bereits auf Seite 12.

1. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Adduktes mit Wasser

Bei -30° Außenkühlung und unter ständigem Rühren wurde in eine Lösung von 2.00 g (= 4.08 mMol) p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Addukt[13] in 15 ccm verflüssigtem Schwefeldioxyd - dieses Lösungsmittel vermag auch bei Temperaturen unter 0° etwas Wasser zu lösen[27] - langsam 2.00 g (= 111.08 mMol) feinzerstoßenes Eis (von gleicher Temperatur) eingetragen. Das Rühren wurde noch eine halbe Stunde fortgesetzt. Hierbei trat bereits eine Trübung des Ansatzes durch Abscheidung von Antimonpentoxyd ein, was für das tatsächliche Eintreten der Hydrolyse bei dieser tiefen Temperatur spricht. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch über Nacht im Kühlbad bei offener Apparatur stehen gelassen. Hierbei erwärmte sich der Ansatz allmählich auf -5°, wobei das Lösungsmittel gasförmig entwich.

Zur Aufarbeitung wurde der feuchte, weiße Rückstand mit 5ccm Wasser verdünnt und diese Aufschlämmung zweimal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt. Während nun die wäßrige Phase nach Abfiltrieren des ausgefallenen Antimonpentoxyds beim Eindunsten keinerlei Rückstand hinterließ, also keine Sulfonsäure enthielt, ergaben die vereinigten, mit wenig Calciumchlorid getrockneten Ätherauszüge beim Abdestillieren des Lösungsmittels einen farblosen kristallinen Rückstand.

Er erwies sich auf Grund seines charakteristischen Geruchs und seines Schmelzpunktes (68°) sowie auf Grund einer Mischschmelzprobe mit einem Vergleichspräparat als p-Toluolsulfochlorid. Die Ausbeute betrug 0.72 g (= 92% d.Th.).

2. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Adduktes mit Methanol

Bei -50° Außentemperatur wurde unter strengem Feuchtigkeitsausschluß und fortwährendem Rühren zu einer Lösung von 6.80 g (= 13.89 mMol) p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Addukt in 40 ccm Methylenchlorid ein Gemisch aus 0.89 g (= 1.13 ccm = 27.78 mMol) wasserfreiem Methanol und 5 ccm Methylenchlorid langsam zugetropft. Nach Zugabe des Alkohols wurde die Reaktionsmischung auf -30° erwärmt und fünf Stunden auf dieser Temperatur unter Stickstoff gehalten.

Zur Weiterverarbeitung wurde mit 20 ccm Wasser versetzt, auf Zimmertemperatur erwärmt und gut durchgeschüttelt, wonach sich der Ansatz in eine wäßrige Antimonpentoxadsuspension und eine Methylenchloridphase aufteilte. Die Methylenchloridschicht und einige Auszüge der wäßrigen Phase mit Methylenchlorid wurden mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Hierbei hinterblieben 2.60 g (= 98 % d.Th. p-Toluolsulfochlorid, das wie oben identifiziert wurde.

3. Zur Darstellung des p-Toluolsulfonsäurebromids

60.0 (= 280 mMol) des nach DRP 224019[28] dargestellten Natrium-p-toluolsulfinats wurden in Anlehnung an die Angaben von F. ULLMANN und A. LEHNER[29] zur Darstellung des o-Toluolsulfonsäurebromids in 500 ccm Wasser gelöst und unter pausenlosem Rühren mit 44.7 g (= 14.32 ccm = 280 mMol) Brom in vier Anteilen versetzt. Unter leichter Wärmeentwicklung trat schon nach wenigen Minuten die Abscheidung des Oxydationsproduktes ein.

Zwei Stunden danach wurde das p-Toluolsulfobromid bei 0° abgesaugt, über Calciumchlorid getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzin (80-110°) gereinigt. Die Ausbeute betrug 61.1 g (= 92 % d.Th.), der Schmelzpunkt 94°.

4. Die Darstellung des p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Adduktes

Beim langsamen Zutropfen einer gesättigten Lösung von 23.51 g (= 0.1 Mol) p-Toluolsulfobromid in Methylenchlorid (ca. 50 ccm) zu einer auf -75° gekühlten Lösung von 29.90 g (= 12.84 ccm = 0.1 Mol) Antimonpentachlorid entsteht zunächst eine klare, intensiv gelbe Lösung. Beim Kühlen auf -80° und gelegentlichem

Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand vollzieht sich innerhalb etwa einer Stunde die Abscheidung der gelben Additionsverbindung. Zur Vervollständigung läßt man noch 1-2 Stunden verschlossen unter Stickstoff bei -80° stehen und befreit dann den Kristallbrei von der überstehenden Mutterlauge durch Absaugen mittels einer auf diese Temperatur gekühlten Glasfritte. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ccm Äthylchlorid wird die gelbe Verbindung 11 Stunden bei -72° an der Hochvakuumapparatur getrocknet.

Die Ausbeute an p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Addukt beläuft sich auf 50.1 g (= 94% d.Th.). Die Analyse ergab die folgenden Werte für den Antimon- und Gesamthalogengehalt:

75.70 mg Subst., 2.86 ccm 0.1 n $KBrO_3$ = 17.41 mg Sb
92.59 mg Subst., 10.33 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 1.03 mMol Hal

$C_7H_7BrCl_5O_2SSb$ (534.2) Ber.: Sb 22.80 Hal 1.040 mMol/92.59 mg
Gef.: Sb 23.00 Hal 1.033 mMol/92.59 mg

Das gelbe p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Addukt gleicht in seinen Eigenschaften wie Farbe, Löslichkeit und Hygroskopizität weitgehend seinem Analogon, dem p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Addukt, doch ist es wesentlich instabiler. Es konnte selbst unter Luftausschluß bei einer Temperatur von -65° nur eine verhältnismäßig kurze Zeit (ca. 36 Stunden) aufbewahrt werden. Oberhalb -20° tritt die Zersetzung bereits binnen weniger Minuten ein, so daß es hier nicht möglich war, eine Schmelzpunktsbestimmung durchzuführen. Die Zersetzung erfolgt anscheinend unter der oxydierenden Einwirkung des Animonpentachlorids; denn es treten braune Gase auf, bei denen es sich um Brom oder Bromchlorid handeln dürfte. Der Farbton der Substanz schlägt dabei von Gelb über Grün nach einem intensiven Blau um.

5. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Adduktes mit Wasser

In Analogie zu der in Versuch 1 beschriebenen Methode wurden 4.51 g (= 8.42 mMol) p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Addukt in 50 ccm flüssiges Schwefeldioxyd eingebracht und der Einwirkung einer überschüssigen Menge einer feinkristallinen Eis-Schwefeldioxyd-Suspension bei -80° unterzogen. Unter wirksamem Rühren ließ man das Gemisch zwei Stunden unter Aufrechterhaltung der tiefen Temperatur stehen.

Die Aufarbeitung der Hydrolyseprodukte vollzog sich in der oben angegebenen Weise, wobei 1.9 g p-Toluolsulfobromid (= 96% d.Th.) zurückgewonnen werden konnten. Die Identifizierung geschah auf Grund des Schmelzpunktes (93-94°) und einer Mischschmelzprobe. Die Bildung von p-Toluolsulfochlorid war dagegen nicht nachzuweisen.

6. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Adduktes mit Methanol

Zu einer Mischung aus 8.80 g (= 16.5 mMol) p-Toluolsulfonsäurebromid-Antimonpentachlorid-Addukt und 50 ccm Methylenchlorid wurde bei gleichzeitigem Hindurchleiten von trocknem Stickstoff und fortwährendem Rühren allmählich eine Lösung von 2.40 g (= 3.03 ccm = 74.79 mMol) Methanol in 10 ccm Methylenchlorid bei -70° hinzugefügt.

Die Ausführung der Reaktion, wie auch die weitere Aufarbeitung der entstehenden Produkte geschah wie beim Versuch 2. Hierbei wurden neben Antimonpentoxyd 3.75 g (= 97% d.Th.) p-Toluolsulfobromid (Schmp. 94°, nach Umkristallisieren aus Ligroin) zurückgewonnen.

7. Zur Darstellung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes

Die von E. MÜHLBAUER [13] gegebene Darstellungsvorschrift für diese Verbindung wurde insofern vereinfacht, als sich die Isolierung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Adduktes als unnötig erwies. Man kann vielmehr den Diäthyläther direkt mit der gemeinsamen Lösung von p-Toluolsulfochlorid und Antimonpentachlorid in Methylenchlorid umsetzen. Das bei -78° in 1-2 Stunden auskristallisierende Produkt stimmte hinsichtlich des Schmelzpunktes (47-49°) und der Analysendaten mit den Angaben von E. MÜHLBAUER überein:

211.06 mg Subst., 7.36 ccm 0.1 n $KBrO_3$ = 44.81 mg Sb
91.32 mg Subst., 9.86 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 34.17 mg Cl
325.55 mg Subst., 135.08 mg $BaSO_4$ = 18.56 S

$C_{11}H_{17}Cl_6SSb$ (563.8) Ber.: Sb 21.60 Cl 37.73 S 5.69
Gef.: Sb 21.23 Cl 37.41 S 5.70

Versuche zur Klärung der Frage, ob der Diäthyläther von dem p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Addukt auch in anderen Molverhältnissen aufgenommen wird, führten zu keinem Erfolg. Denn bei der Variation des Verhältnisses von Diäthyläther zu p-Toluolsulfonsäurechlorid-Addukt innerhalb der Grenzen 1:2 bis 4:1 fiel immer die gleiche Äther-Additionsverbindung an.

8. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes mit Wasser

Die Umsetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes mit Wasser und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte in der gleichen Weise, wie in Versuch 1 angegeben. Als Hydrolyseprodukt wurden aus 3.8 g (= 6.74 mMol) eingesetztem Ätheraddukt 1.3 g (praktisch quantitativ) p-Toluolsulfochlorid (Schmp. 66-67°) zurückgewonnen, das wie oben identifiziert wurde.

Bei einem weiteren Versuch der Zersetzung der festen Substanz mit 2 n Natronlauge bei Zimmertemperatur ließ sich auch der Diäthyläther (Sdp. 33°) zu 20 Prozent erfassen.

9. Die Zersetzung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes mit Methanol

In Analogie zu Versuch 2 wurde ein Gemisch von 5.9 g (= 10.5 mMol) des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes (Versuch 7) und 20 ccm absolutem Methylenchlorid tropfenweise mit einer Lösung von 1.6 g (= 2.00 ccm = 49.5 mMol) Methanol in 5 ccm Methylenchlorid bei -45° versetzt und wie dort aufgearbeitet. Als Reaktionsprodukt fielen in praktisch quantitativer Ausbeute 2.0 g p-Toluolsulfochlorid (Schmp. 67°, nach Umkristallisieren aus Benzol) an.

10. Die thermische Spaltung des p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes

Eine auf -80° gekühlte Schliff-Falle wurde in einer Stickstoffatmosphäre mit 35.3 g (= 62.6 mMol) p-Toluolsulfonsäurechlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Addukt beschickt und an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, ohne dabei das Kühlbad zu entfernen. Nach Evakuieren der Apparatur wurde langsam erwärmt, bis etwa bei Raumtemperatur die Zersetzungsreaktion mit meßbarer Geschwindig-

keit einsetzte. Sie war einerseits an einer Gasentwicklung, andererseits an einer unter Verfärbung nach Dunkelgrün erfolgenden Verflüssigung mit anschließend erneuter Kristallisation kenntlich und zog sich, wie in Tabelle 9 im einzelnen wiedergegeben, im ganzen über etwa 12 Stunden hin (Beendigung der Gasentwicklung).

Tabelle 9 Thermolyse des Adduktes

Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer	Druck	Verhalten der Substanz
bei 0°	nach 2 Stdn.	24 Torr	farblose Kristalle
bei 22°	nach weiteren 3 Stdn.	150 Torr	Verfärbung nach Gelb
	5 "	300 "	Verflüssigung,
	6 "	350 "	Auftret.v.Gasblasen,
	8 "	500 "	Verfärbg.n.Gelbgrün
	12 "	624 "	erneute Kristallisation, Verfärbg. n. Dunkelgrün

Das entstandene Gas wurde in eine kalibrierte Falle übergetrieben (4.1 ccm) und erwies sich nach zweimalig fraktionierter Kondensation auf Grund der in Tabelle 10 angegebenen Dampfdruckwerte als Äthylchlorid. Die Ausbeute errechnet sich auf Grund des gefundenen Volumens zu 3.76 g (= 93% d.Th.).

Tabelle 10 Dampfdruckwerte des Gases

t° C	p (Torr) gef.	p (Torr) ber. +)	t° C	p (Torr) gef.	p (Torr) ber.
-27.0	120	127	-3.8	370	386
-24.5	147	145	-1.2	410	442
-20.5	168	177	-0.5	428	445
-20.0	174	182	0.9	454	472
-17.7	193	204	2.3	493	501
-14.2	231	240	5.2	552	579
-10.0	283	292	6.3	580	590
- 5.8	343	353	9.5	647	671

+) nach der Gleichung: $\log p = -0.05223 \cdot 26.319/T + 7.691$ [30]

Aus dem festen Reaktionsrückstand ließen sich durch verlustreiches Umkristallisieren aus einem Methylenchlorid-Äthylchlorid-Gemisch (1:1) 6.3 g (= 20% d.Th.) einer gelblichweißen Substanz gewinnen, die bei 78° schmolz und sich durch ihre Analysenzahlen sowie eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit dem im Versuch 11 beschriebenen Vergleichspräparat als p-Toluolsulfonsäureäthylester-Antimonpentachlorid-Addukt erwies.

103.49 mg Subst., 4.09 ccm 0.1 n $KBrO_3$ = 24.90 mg Sb
129.18 mg Subst., 12.89 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 45.70 mg Cl

$C_9H_{12}Cl_5OSSb$ (499.3) Ber.: Sb 24.39 Cl 35.51
Gef.: Sb 24.06 Cl 35.38

11. Die Darstellung des p-Toluolsulfonsäureäthylester-Antimonpentachlorid-Adduktes

In eine gesättigte Lösung von 3.0 g (= 15.0 mMol) p-Toluolsulfonsäureäthylester in Methylenchlorid wird bei einer Außentemperatur von -75° unter peinlichem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bei stetem Rühren eine Mischung aus 4.51 g (= 1.92 ccm = 15.0 mMol) Antimonpentachlorid und 3.5 ccm Methylenchlorid eingetragen. Aus der vorliegenden gelben Lösung kristallisiert etwa nach 2-5 Stunden die zartgelbe Verbindung aus, ein Prozeß, der zweckmäßig durch weiteres Abkühlen auf -80° und gelegentliches Reiben an der Gefäßwand beschleunigt wird.

Den schließlich angefallenen Kristallbrei saugt man bei unverändert tiefer Temperatur, am besten in einer mit einer Trockeneispackung gekühlten Glasfritte, im Stickstoffstrom scharf ab, schlämmt zweimal mit je 5 ccm Äthylchlorid auf, wäscht nach und trocknet bei -30° drei Stunden im Hochvakuum.

Die Substanz war ohne weitere Reinigung analysenrein und entstand in einer Ausbeute von 6.5 g (= 87% d.Th.). Der Schmelzpunkt im eingeschmolzenen Rohr liegt bei 81°.

105.47 mg Subst., 10.53 ccm 0.1 n $AgNO_3$ = 37.34 mg Cl

$C_9H_{12}Cl_5O_3SSb$ (499.3) Ber.: Cl 35.51
Gef.: Cl 35.40

Das Addukt kann bei Zimmertemperatur bis zu etwa einer Woche aufbewahrt werden, zersetzt sich jedoch wie alle derartigen Addukte schon unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

12. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit Silberfluoborat bei Raumtemperatur

9.68 g (= 50.7 mMol) p-Toluolsulfochlorid werden in 44.0 ccm Nitromethan gelöst und bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß mit 43.0 ccm einer 1.178 m (= 50.7 mMol) Silberfluoboratlösung in Nitromethan vermischt. Die Ausscheidung des Silberchlorids setzt ohne erkennbare Wärmetönung sofort ein; gleichzeitig entwickelt das Reaktionsgemisch dichte Bortrifluoridnebel. Nach 38stdg. Stehen bei unveränderter Temperatur filtriert man das Silberchlorid ab (6.88 g = 95% d.Th.), wäscht wiederholt mit Nitromethan nach und rührt das mit den Waschlaugen vereinigte Filtrat in 500 ccm dest. Wasser ein. Als Eindampfrückstand der organischen Phase hinterblieb ein Öl, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisierte. Seine Identifizierung als p-Toluolsulfonsäurefluorid erfolgte auf Grund des Schmp. von 40° (Lit. 41-42°) sowie durch die Mischschmelzprobe mit einem Vergleichspräparat (Versuch 13). Die Ausbeute betrug nach Reinigung durch Umkristallisation aus Benzin (80-110°) 7.44 g (=84% d.Th.). In der wäßrigen Phase konnte keine freie p-Toluolsulfonsäure nachgewiesen werden.

13. Zur Darstellung von p-Toluolsulfonsäurefluorid

Das Verfahren von W. DAVIES und J.H. DICK [31] zur Darstellung von p-Toluolsulfofluorid konnte wie folgt vereinfacht werden:

Man löst das p-Toluolsulfochlorid (20.0 g) in 96proz. Alkohol (100 ccm) und rührt im Lauf einer halben Stunde eine gesättigte wäßrige Kaliumhydrogenfluoridlösung (8.0 g KF·HF) ein. Nach weiterem 1- bis 2stdg. Rühren gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser (500 ccm), wobei sich das p-Toluolsulfofluorid abscheidet. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin konnten ohne Aufbereitung der Mutterlaugen bis zu 47% d.Th. reines p-Toluolsulfofluorid (Schmp. 41-42°) isoliert werden (8.5 g).

14. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit Silberfluoborat in Gegenwart von Diäthyläther

Im Kühlbad von -38° wurden zu einer Lösung von 9.28 g (= 48.7 mMol) p-Toluolsulfochlorid in einer Mischung aus 50 ccm Nitromethan und 50 ccm Äther 32.5 ccm einer 1.495 m (= 48.7 mMol) Silberfluoborat-Nitromethanlösung, die einen Zusatz von 35 ccm Äther enthielt, unter Rühren hinzugetropft. Nach 12stdg. Stehen

(die Temperatur stieg auf 9°) wurde die gesamte Reaktionsmischung in 500 ccm Wasser eingegossen und das abgeschiedene Silberchlorid abfiltriert; dieses wog nach Umfällen mittels Ammoniak und Salpetersäure sowie anschließendem Trocknen bei 105° 6.78 g (= 97% d.Th.). Der Eindampfrückstand der mit Calciumchlorid getrockneten Nitromethanschicht ließ sich bei 11 Torr zwischen 165 und 169° bis auf einen geringfügigen Rückstand übertreiben und erstarrte in der Vorlage kristallin. Er erwies sich auf Grund des Schmp. (31°) und einer Mischschmelzprobe mit einem Vergleichspräparat als p-Toluolsulfonsäure-äthylester. Die Reinausbeute betrug mit 6.05 g 62% d.Th. (bez. auf eingesetztes Chlorid).

Kontrollversuch zum Nachweis, daß diese Ätherspaltungsreaktion nicht von einem evtl. intermediär gebildeten p-Toluolsulfonsäurefluorid-Borfluorid-Gemisch analog Versuche 10 bewirkt wird:

In homogener Mischung wurden 13.0 ccm Diäthyläther bei Zimmertemperatur 20 Stdn. lang der Einwirkung von 2.0 g p-Toluolsulfonsäurefluorid und 5.0 ccm Bortrifluorid-Diäthylätherat überlassen. Im Anschluß daran wurde das Reaktionsgut mehrfach mit Wasser ausgezogen und die organischen Anteile fraktioniert destilliert: es gelang auf diese Weise, 1.72 g des eingesetzten p-Toluolsulfonsäurefluorids zu regenerieren. Eine Bildung von p-Toluolsulfonsäure-äthylester ließ sich nicht nachweisen.

15. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurejodid mit Silberfluoborat in Abwesenheit von Diäthyläther

5.65 g (= 20.0 mMol) p-Toluolsulfojodid werden in 50 ccm Methylenchlorid gelöst und unter Rühren und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit 26.0 ccm einer 0.770 m (= 20.0 mMol) Silberfluoborat-Äthylenchlorid-Lösung bei -75° versetzt. Unter Entwicklung von Bortrifluorid setzt die Abscheidung des Silberjodids ein. Sobald die Zugabe beendet ist, läßt man noch 1 Std. im Kühlbad stehen und filtriert unter Aufrechterhaltung der angegebenen Temperatur ab. Die Silberjodidausbeute

Die Silberjodidausbeute betrug 4.46 g (= 95% d.Th.) nach gründlichem Auswaschen mit Methylenchlorid, Reinigen mit Ammoniaklösung und Trocknen bei 105-110°. Das immer noch -78° kalte Filtrat wird zur Aufarbeitung mit 100 ccm auf die gleiche Temperatur vorgekühltem Diäthyläther versetzt und nach 5minutigem Stehen in 500 ccm dest. Wasser eingerührt, wobei noch 0.15 g Silberjodid (= 3% d.Th.) nachfielen.

Die organische Phase lieferte nach Trocknen mit Calciumchlorid bei der Destillation des Eindampfrückstandes bei 11-12 Torr im wesentlichen nur eine von 104-108° übergehende Fraktion, die sich auf Grund einer Mischschmelzprobe als p-Toluolsulfonsäurefluorid erwies. Ausbeute: 3.07 g (d.s. 93% in Bezug auf das vor dem Ätherzusatz angefallene Silberjodid). Andere Fraktionen, wie die des p-Toluolsulfonsäure-äthylesters (Sdp. 165°/9 Torr), wurden bei diesem Versuch nicht erhalten.

Die wäßrige Phase hinterließ beim Eindampfen keinen nennenswerten Rückstand, enthielt also weder Silber-Ionen noch freie p-Toluolsulfonsäure. Dagegen ließ sich nach W. LANGE[20] mit Nitronacetat freie Fluoborsäure in einer Ausbeute von 6.68 mMol nachweisen. Da die Fluoborsäure ihre Existenz der Hydrolyse des bei der Reaktion freigesetzten Bortrifluorids gemäß der Gleichung

10) $$4\ BF_3 + 3\ H_2O \longrightarrow 3\ HBF_4 + B(OH)_3$$

verdankt, bedeutet das somit, daß dieses zu 47% erfaßt wurde (unter Berücksichtigung des genannten 95proz. Reaktionsumsatzes und der zitierten Hydrolysengleichung).

16. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurebromid mit Silberfluoborat in Abwesenheit von Diäthyläther

In Analogie zu Versuch 15 wurden 14.21g (= 60.2 mMol) p-Toluolsulfonsäurebromid und 39.8 ccm einer 1.637 m (= 65.1 mMol) Silberfluoborat-Äthylenchlorid-Lösung in 80 ccm Methylenchlorid miteinander umgesetzt.

Nach 20 Stdn. Reaktionsdauer lag auf Grund der abgeschiedenen Silberbromidmenge von 6.82 g ein Gesamtumsatz von 60% (bez. auf p-Toluolsulfobromid) vor. Bei der ebenfalls analogen Aufarbeitung (jedoch mit nur 10 ccm Diäthyläther) konnten nochmals 0.85 g Silberbromid (7% d.Th.) und 4.83 g p-Toluolsulfonsäurefluorid als Reaktionsprodukt isoliert werden (= 68% in Bezug auf den 60proz. Reaktionsverlauf). Weiter wurden in den wäßrigen Auszügen 22.8 mMol Silber-Ionen und mit Hilfe von Nitronacetat 35.7 mMol Fluoborat nachgewiesen, von denen die den Silber-Ionen äquivalente Menge als unverändertes Silberfluoborat angesetzt werden muß und erst der hierüber erzielte Überschuß (12.9 mMol) durch die Hydrolyse des Bortrifluorids entstanden sein kann. Diese entsprechen einer 46proz. Erfassung des der Silberbromidausbeute zufolge erwarteten Bortrifluorids.

17. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurejodid mit Silberfluoborat in Gegenwart von Diäthyläther

13.8 g (= 48.8 mMol) frisch bereitetes p-Toluolsulfonsäurejodid wurden in einer Mischung aus 6ccm Methylenchlorid und 10 ccm Diäthyläther gelöst und 25.2 ccm einer 1.474 m (= 49.1 mMol) Silberfluoborat-Methylenchlorid-Lösung mit einem Zusatz von 5 ccm Diäthyläther bei -75° innerhalb von 10 Min. hinzugegeben. Man ließ darauf 1 Std. bei dieser Temperatur stehen und trennte sodann mittels einer mit Trockeneis gekühlten Fritte das ausgefallene Silberjodid ab. Ausbeute: 9.63 g (= 84% d.Th.).

Eine kleine Probe des klaren Filtrats wurde im Hochvakuum bei -78° eingeengt, bis im Verlauf von 4-5 Stdn. eine farblose Substanz auskristallisierte. Diese wurde (unter Trockeneiskühlung) abgesaugt; sie war hygroskopisch, blieb aber im zugeschmolzenen Gefäß auch bei Zimmertemperatur noch nach 3-4 Wochen unzersetzt. Die Identität dieser Substanz mit Triäthyloxonium-fluoborat ergab sich auf Grund des Schmp. (91°), einer Fluoboratanalyse (gef.: 45.98%, ber.: 45.69%) sowie auch eines Mischschmp. mit einer nach Angaben von H. MEERWEIN und Mitarbeitern[32] bereiteten Probe.

18. Die Umsetzung von p-Toluolsulfonsäurejodid mit Silberperchlorat

Im Kühlbad von -20° wurde bei Feuchtigkeitsausschluß eine gesättigte Lösung von 5.63 g (= 20.0 mMol) p-Toluolsulfonsäurejodid in Nitromethan mit 20.0 ccm einer 4.15 g (= 20.0 mMol) Silberperchlorat enthaltenden Nitromethanlösung versetzt. Es trat augenblicklich eine Braunfärbung des Reaktionsgutes durch die Ausscheidung von Jod ein. Außerdem fiel Silberjodid aus, das nach einstdg. Stehen (Kühlbad) abfiltriert wurde: 1.65 g (= 35% d.Th.). Aus dem Filtrat schied sich auf Zusatz einer gesättigten Lösung von 5.51 g (= 40.0 mMol) Triäthylammoniumchlorid in Nitromethan bei Zimmertemperatur das restliche Silber als Silberchlorid ab (1.88 g, entsprechend 65% des eingesetzten Silbers). Nach erneuter Filtration wurde die Reaktionslösung mehrfach mit dest. Wasser ausgezogen, der organische Anteil mit Calciumchlorid getrocknet und durch Vakuumdestillation (11 Torr) vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand hinterblieb p-Toluolsulfonsäurechlorid, das nach Umkristallisieren aus Benzol/Benzin 0.85 g wog (= 64% in Bezug auf den 35proz. Gesamtumsatz). Schmp. 64°.

19. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten ausschließlich in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30^0 wie in Versuch 17 (S. 29).

Tabelle 11

Leitfähigkeit des Diäthyloxonium-hexachloroantimonat-Diäthylätherats: Kurve III (S. 38)

V ccm	c $\cdot 10^5$	$\sqrt{c}$ $\cdot 10^3$	R	$k-k_0$ $\cdot 10^6$	Λ $\cdot 10^4$
25.6	616.0	78.5	1370	460	747.7
35.3	446.9	66.8	1780	355	793.5
38.6	408.6	63.9	1920	328	804.4
42.1	374.6	61.2	2105	299	800.2
52.0	303.3	55.1	1510	251	828.9
58.6	269.1	51.9	2750	229	852.6
63.0	250.3	50.0	2980	212	845.9
95.7	164.8	40.6	4260	148	898.9
105.6	149.3	38.7	4450	142	949.9

$R_o = 0.65 \cdot 10^{+6}$ $\qquad$ $k_o = 9.91 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 12

Leitfähigkeit des p-Toluolsulfochlorid-Antimonpentachlorid-Adduktes:
Kurve I (S. 38)

Versuch	V ccm	c $\cdot 10^4$	$\sqrt{c}$ $\cdot 10^3$	R	$k-k_0$ $\cdot 10^6$	Λ $\cdot 10^4$
I	17.6	123.7	111.2	39200	16.2	13.0
	22.7	95.9	97.9	48700	13.0	13.5
$R_o = 1.5 \cdot 10^{+6}$	26.1	83.4	91.3	40200	15.3	18.8
	28.0	77.8	88.0	19200	32.8	42.2
$k_o = 4.2 \cdot 10^{-7}$	36.4	67.1	77.4	12600	50.1	84.0
	42.8	50.9	71.3	10200	61.8	118.5
	46.3	47.0	68.6	9250	68.1	145.0
	52.8	41.2	64.2	8050	78.1	190.0
II	35.8	53.9	73.4	10950	57.8	107.0
	38.6	49.9	70.7	9500	66.3	133.0
$R_o = 1.4 \cdot 10^{+6}$	45.6	42.3	65.0	8680	92.0	172.0
	49.4	39.0	62.5	8000	78.9	203.0
$k_o = 4.5 \cdot 10^{-7}$	53.4	34.5	58.7	7450	84.8	235.0
	66.2	29.1	54.0	7400	85.1	294.0
	77.4	24.9	49.9	7100	88.8	357.0
	89.5	21.5	46.4	6920	91.0	424.0
	96.2	20.0	44.8	6800	92.6	463.0
	109.2	17.7	42.0	7030	89.7	509.0
III	33.6	17.3	41.6	7000	90.0	519.0
$R_o = 1.25 \cdot 10^{+6}$	37.6	15.5	39.4	7350	85.9	554.0
$k_o = 5.0 \cdot 10^{-7}$	43.6	13.4	36.5	7550	83.5	612.0
	45.6	12.8	35.7	7800	80.7	634.0

Tabelle 13

Leitfähigkeit des p-Toluolsulfochlorid-Antimonpentachlorid-Diäthyläther-Adduktes: Kurve II (S. 38)

V ccm	c $\cdot 10^4$	$\sqrt{c}$ $\cdot 10^3$	R	$k-k_o$ $\cdot 10^6$	Λ $\cdot 10^4$
19.4	137.1	117.1	1080	582	416.5
24.2	109.9	104.8	1310	482	438.4
26.9	99.9	99.4	1430	441	446.4
30.8	86.3	92.9	1620	389	452.2
34.1	80.0	88.3	1730	365	467.7
36.8	72.3	85.0	1880	336	477.6
43.8	60.7	77.9	2230	283	466.1
48.1	55.3	74.4	2380	264	477.6
63.2	42.1	64.9	3050	206	291.7
74.5	35.7	59.7	3600	175	491.1
90.5	29.4	54.2	4250	148	505.3
105.1	25.3	50.3	4750	133	525.0
$R_o = 1.25 \cdot 10^{+6}$			$k_o = 5.04 \cdot 10^{-7}$		

LITERATURHINWEISE

1) E. HÜCKEL, Z.Physik 70, 204 (1931).

2) J.D. ROBERTS, A. STREITWIESER jr. und C.M. REGAN, J.Amer.chem.Soc. 74, 4579 (1952).

3) J.L. FRANKLIN und F.H. FIELD, J.Amer.chem.Soc. 75, 2819 (1953); vgl. F. DOMBETS-FARNOUX und G. BERTHIER, C.R.hebd.Séances Acad. Sci. 248, 688 (1958).

4) S.M. BLOOM und A.P. KRAPCHO, Chem. and Ind. 1959, 882.

5) C.N. KURSANOW, M.E. VOL'PIN und Z.N. PARNES, Khim.Nauka i Prom. 3, 159 (1958); C.A. 52, 20108 (1058).

6) K. BRASS und K. FANTA, Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 1 (1936);
K. BRASS und E. TENGLER, ebenda 64, 1650 (1931);
S. HILPERT und L. WOLF, ebenda 46, 2215 (1913);
L.J. ANDREWS, Chem.Reviews 54, 713 (1954).

7) R. BRESLOW und H.W. CHANG, J.Amer.chem.Soc. 83, 3727 (1961).

8) J.S. NEWCOMER und E.T. McBEE, J.Amer.chem.Soc. 71, 952 (1949);
H.E. UNGNADE und E.T. McBEE, Chem.Reviews 58, 249 (1958).

9) TH. ZINCKE und H. GÜNTHER, Liebigs Ann.Chem. 272, 273 (1893).

10) H. VOLLMANN, Deut.Pat. 844143 (1952); C.A. 50, 4227 (1956).

11) F. KLAGES, H. MEURESCH und W. STEPPICH, Liebigs Ann.Chem. 592, 81 (1955).

12) F. KLAGES und G. LUKASCZYK, Chem.Ber. 94, 1464 (1961).

13) E. MÜHLBAUER, Dissertation, Universität München (1957).

14) H.v. ZEPPELIN und J. FUCHS, Angew.Chem. 64, 223 (1952).

15) B. WURTZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

16) E. SCHULEK und R. WOLSTADT, Z.analyt.Chem. 108, 400 (1937);
J.M. KOLTHOFF und R. BELCHER, Volumetric Analysis III, 512 (1927).

17) K. ZIEGLER und B. SCHNELL, Liebigs Ann.Chem. 445, 266 (1925).

18) L.I. SMITH und H.H. HOEHN, J.Amer.chem.Soc. 63, 1184 (1941).

19) H. MEERWEIN, V. HEDERICH und K. WUNDERLICH, Archiv der Pharmazie 63, 541 (1958).

20) W. LANGE, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 2107 (1926).

21) E.T. McBEE, C.F. BARANAUCKAS, Ind.Eng.Chem. 41, 806 (1949).

22) J.C. OLSON und Mitarb., Ind.Eng.Chem.Anal. 3, 189 (1931).

23) W.v. DOERING und C.H. DePUY, J.Amer.chem.Soc. 75, 5955 (1953).

24) H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER, J.prakt.Chem. (2) 134, 51 (1932);
R. BURWELL jr., Chem.Reviews 54, 615 (1954).

25) F. SEEL, Z.anorg.Chem. 250, 331 (1943), 252, 24 (1943).

26) H. BURTON und H.B. HOPKINS, J.chem.Soc. (London) 1952, 4457.

27) G. JANDER, Naturwissenschaften 26, 796 (1938);
G. JANDER, "Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln", S. 293 (1949)

28) FARBWERKE HOECHST, DRP. 224019 (1908), Fortschr.d.Teerfarbenpr. 10, 115 (1908).

29) F. ULLMANN und A. LEHNER, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 932 (1905).

30) C.D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, S. 1773 (1943).

31) W. DAVIES und J.H. DICK, J.chem.Soc. (London) 1931, 2104.

32) H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRONING und E. PFEIL, J.Prakt.Chem. (2) 147, 273 (1937).

Lebenslauf

Am 6. Oktober 1931 wurde ich als Sohn des Rektors Josef Hoheisel und seiner Ehefrau Helene, geb. Kwoka, in Breslau geboren.

Nach Besuch der Volksschule und der Eichendorff-Oberschule bis zum Jahre 1945 in Breslau sowie ab 1946 der Oberrealschule in Cham legte ich im Sommer 1952 die Reifeprüfung ab. Seit dem Winter-Semester 1952/53 studierte ich an der Universität in München, unterzog mich hier im November 1956 der Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Februar 1959 dem Diplom-Chemiker-Hauptexamen.

Anschließend war ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages mit der Ausführung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.